

## Über den Einfluß der Natriumsalze der Tridecan-dicarbonsäuren auf die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Natriumsalze der Tridecan-monocarbonsäuren<sup>1)</sup>

Von FRIEDRICH ASINGER und DIETER BOCHNIA<sup>2)</sup>

Mit 12 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es wurden die Oberflächenspannung, das Tauchnetzvermögen, das Schaumvermögen und das Entfettungsvermögen der wäßrigen Lösungen der Natriumsalze von fünf stellungs-isomeren Tridecan-carbonsäuren und von drei stellungsisomeren Tridecan-dicarbonsäuren gemessen. Die gleichen Messungen wurden an Gemischen der wäßrigen Lösungen dieser mono- und bifunktionellen Verbindungen vorgenommen.

Der Vergleich der Meßwerte der einzelnen Natriumsalze der Monocarbonsäuren zeigt, daß sich die Eigenschaften verschlechtern, je weiter die Carboxylgruppe gegen die Mitte der Kohlenstoffkette verschoben ist. Bei den Natriumsalzen der Dicarbonsäuren zeigt sich, daß die Eigenschaften um so schlechter sind, je weiter die Carboxylgruppen voneinander entfernt sind. Diese Natriumsalze weisen nur sehr mangelhafte oberflächenaktive und waschtechnische Eigenschaften auf.

Bei den Kombinationen zeigt sich dieselbe Erscheinung, die schon früher an Alkylsulfonaten beobachtet wurde, nämlich, daß die wenig wirksamen bifunktionellen Verbindungen, selbst bei einem Anteil von 60–80%, die oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der monofunktionellen Verbindungen nicht verschlechtern, sondern zum Teil sogar verbessern.

Alle untersuchten Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren wurden mit Hilfe von Malonestersynthesen hergestellt.

Frühere Untersuchungen an Alkyl-mono- und -disulfonaten hatten ergeben, daß die guten oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Monosulfonate bis zu einem Mischungsanteil von bis zu 80% Disulfonaten erhalten bleiben, obwohl letztere für sich allein nur geringe oder keine Wirkung zeigen<sup>3)4)</sup>.

Auf dem Gebiet der Seifen ist eine entsprechende Untersuchung bereits bei den Natriumsalzen der Hexadecan-mono- und -dicarbonsäuren durchgeführt worden<sup>1)</sup> und hat die gleichen Ergebnisse erbracht.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu: F. ASINGER u. B. SCHEUFFLER, J. prakt. Chem. (4) 10, 27 (1960).

<sup>2)</sup> D. BOCHNIA, Diplomarbeit, Technische Hochschule Dresden 1959.

<sup>3)</sup> F. ASINGER, F. EBENEDER u. G. RICHTER, J. prakt. Chem. (4) 2, 203 (1955).

<sup>4)</sup> F. ASINGER u. G. FREITAG, J. prakt. Chem. (4) 7, 320 (1959).

In der vorliegenden Arbeit wurden nun die Natriumsalze von Tridecancarbonsäuren und Tridecan-dicarbonsäuren mit gleicher Zielsetzung untersucht, da sich bei den Alkylsulfonaten die Größe der Beeinflussung als abhängig von der Kettenlänge des Moleküls erwies. So begannen die guten kapillaraktiven Eigenschaften der Octadecansulfonate erst bei einem Mischungsanteil von 80% Octadecan-disulfonat merklich nachzulassen<sup>3)</sup>, während dieses kritische Mischungsverhältnis bei Tetradecansulfonaten<sup>4)</sup> bereits bei 60% Tetradecan-disulfonat lag.

Bekanntlich besitzt die Stellung der funktionellen Gruppe in der Molekel große Bedeutung für die oberflächenaktive Wirksamkeit einer Verbindung (Hydrophiles-lipophiles Gleichgewicht). Es lag nahe, diesen Einfluß für die Natriumsalze der Tridecan-carbonsäuren und -dicarbonsäuren gleichzeitig mit aufzuklären.

Zu diesem Zwecke wurden die reinen Natriumsalze von fünf stellungs-isomeren Tridecan-carbonsäuren und drei stellungsisomeren Tridecandicarbonsäuren auf ihre oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften, zum Teil in Abhängigkeit von der Konzentration der wäßrigen Lösungen, geprüft. In gleicher Weise wurden diese Eigenschaften bei Mischungen dieser Mono- und -dicarbonsäuren in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis untersucht. Es standen folgende Verbindungen zur Verfügung:

- Tridecan-carbonsäure-(1) oder Myristinsäure
- Tridecan-carbonsäure-(2) oder Methyl-undecyl-essigsäure
- Tridecan-carbonsäure-(3) oder Äthyl-decyl-essigsäure
- Tridecan-carbonsäure-(4) oder Propyl-nonyl-essigsäure
- Tridecan-carbonsäure-(7) oder Dihexyl-essigsäure
- Tridecan-dicarbonsäure-(1,3) oder 2-Decyl-glutarsäure
- Tridecan-dicarbonsäure-(1,6) oder 2-Heptyl-korksäure
- Tridecan-dicarbonsäure-(1,11) oder 1-Propyl-decandicarbonsäure-(1,10).

Außer der Myristinsäure, die vom Handel stammte (Dr. Th. Schuchardt & Co.), waren alle Säuren mit Hilfe von Malonestersynthesen hergestellt worden, worüber im Versuchsteil berichtet wird.

Zur Charakterisierung der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen dienten die Oberflächenspannung, das Tauchnetzvermögen, das Schaumvermögen und das Entfettungsvermögen ihrer wäßrigen Lösungen. Die Werte solcher Messungen können im allgemeinen nur als Relativwerte angesehen und deshalb nicht mit den zahlenmäßigen Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden.

Dies gilt insbesondere für die Oberflächenspannung, da sie in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines Stalagmometers nach TRAUBE gemessen wurde. Die in  $\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$  angegebenen Werte errechneten sich aus Tropfenzahlen, die den Durchschnitt aus etwa zehn, meist recht gut übereinstimmenden Messungen darstellen, wobei destilliertes Wasser mit der bekannten Oberflächenspannung als Vergleichsflüssigkeit diente. Die Meßtemperatur betrug  $35^\circ\text{C}$  und die Konzentration der Lösungen  $0,5 \text{ g/l}$ ,  $1 \text{ g/l}$  und  $2 \text{ g/l}$ . Bei den kombinierten Lösungen erfolgte die Messung nur bei  $1 \text{ g/l}$ . Da bei Messungen der Oberflächenspannung reproduzierbare Werte nur zu erhalten sind, wenn die Meßlösungen gealtert vorliegen<sup>5)</sup>, mußten diese mindestens 72 Stunden bei  $35^\circ\text{C}$  temperieren.

Das Netzvermögen wurde nach dem Tauchnetzverfahren nach DIN 53 901 bestimmt, welches mit in vorgeschriebener Lage schwebendem Baumwollscheibchen arbeitet. Nach dem DIN-Verfahren ist das Tauchnetzvermögen definiert als die Konzentration des Netzmittels in  $\text{g/l}$ , bei der ein kreisrundes Baumwollscheibchen aus genormtem Gewebe von etwa  $10 \text{ cm}^2$  Fläche bei  $25^\circ\text{C}$  eine Netzzeit von 100 sec, gemessen vom Augenblick des Eintauchens bis zum Beginn des Sinkens, benötigt. Die Bestimmung vollzog sich dabei in der Weise, daß in einer Reihe von Einzelversuchen die Netzzeit für verschiedene Netzmittelkonzentrationen gemessen wurden, woraus sich durch graphische Interpolation das Tauchnetzvermögen ergab.

Die Messung des Schaumvermögens erfolgte im VEB Fettechemie Karl-Marx-Stadt in einer mechanischen Schaumschlagapparatur als Schaumvolumen in  $\text{cm}^3$ . Nach dieser Fettechemiemethode<sup>6)</sup> wird der Schaum in Anlehnung an die IG-Handschiagmethode<sup>7)</sup> durch Einschlagen von Luft mittels einer auf- und abbewegten Lochscheibe in einem Meßzylinder erzeugt. Die Meßtemperatur betrug  $20^\circ\text{C}$ , und als Konzentration der Versuchslösungen wurden  $1 \text{ g/l}$  und  $2 \text{ g/l}$  gewählt, bei den Kombinationen  $2 \text{ g/l}$ .

Zur Bestimmung des Entfettungsvermögens (auch Wollwaschvermögen genannt) diente eine im VEB Fettechemie übliche manuelle Wäsche von Garnsträngen eines Wolle-Zellwolle-Mischgarnes (50:50), das mittels einer Straßenschmutz-Mineralöl-Schmälze künstlich angeschmutzt worden war. Für die Waschversuche galten folgende Bedingungen: Waschsubstrat: Doppelstränge zu je  $40 \text{ g}$  Gewicht, Flottenverhältnis 1:25, Konzentration des Waschmittels  $2 \text{ g/l}$ , Temperatur der Waschflotte

<sup>5)</sup> N. TURKIEWICZ, Kolloid-Z. **92**, 208 (1940).

<sup>6)</sup> FFW-Forschungsberichte 1952–1954 „Moderne Seifensiederei“. VEB Fettechemie Karl-Marx-Stadt (unveröffentlicht).

<sup>7)</sup> H. MANNECK, Seifen, Öle, Fette, Wachse **1954**, 583.

45 °C, Waschdauer 30 Minuten und 2mal 15 Minuten spülen mit dest. Wasser.

Zur Auswertung wurde der Restfettgehalt RF, das ist die nach der Wäsche auf dem Garn verbliebene Schmutz- und Ölmenge, durch Extraktion des einen gewogenen Stranges mit Äther bestimmt. Bei Verwendung eines ungewaschenen Stranges ergab sich dabei der Ausgangsfettgehalt AF. Daraus errechnete sich das Entfettungsvermögen, das als prozentuales Verhältnis von ausgewaschener zu ursprünglich vorhandener Schmutz- und Ölmenge definiert ist:

$$\% \text{ Entfettungsvermögen} = \frac{\text{AF} - \text{RF}}{\text{AF}} \cdot 100.$$

Als Ersatz für die nicht ausgeführte Bestimmung des Weißwaschvermögens gedacht, wurden jeweils vom zweiten Strang der gewaschenen Doppelstränge sowie von einem ungewaschenen Strang der durchschnittliche Weißgrad bestimmt und daraus durch Differenzbildung der Aufhellungsgrad errechnet. Wie aus den erhaltenen Ergebnissen zu erkennen ist, lassen sich diese Werte natürlich nicht mit dem Weißwaschvermögen gleichsetzen, sondern können nur als andere Auswertungsform des Wollwaschvermögens angesehen werden.

## A. Ergebnisse des Vergleiches der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der einzelnen Natriumsalze der Tridecan-carbonsäuren

### 1. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung des Wassers wird durch die Natriumsalze der stellungsisomeren Tridecan-monocarbonsäuren um so weniger herabgesetzt, je weiter die Carboxylgruppe gegen die Mitte der Kohlenstoffkette verschoben wird. Dies ergibt sich aus den in Tab. 1 zusammengefaßten und in Abb. 1 dargestellten Meßwerten.

Zu diesem Ergebnis sind bereits früher METZGER und GAWALEK<sup>8)</sup> bei den Natriumsalzen von stellungsisomeren Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 12–14 C-Atomen gelangt.

Bei den stellungsisomeren Hexadecansulfonaten<sup>9)</sup> besteht jedoch eine umgekehrte Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Stellung der funktionellen Gruppe. Dies wird von F. ASINGER und Mitarbeitern dahingehend gedeutet, daß es von der Kettenlänge des Moleküls abhängt, ob die Oberflächenaktivität steigt oder fällt, je weiter sich die funktionelle Gruppe gegen die Mitte der Kohlenstoffkette hin verschiebt.

<sup>8)</sup> A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. (4) 2, 168 (1955).

<sup>9)</sup> F. ASINGER, H. ECKOLDT u. G. RICHTER, J. prakt. Chem. (4) 2, 233 (1955).

Tabelle 1

Oberflächenspannung wäßriger Lösungen von tridecan-mono- und -dicarbonsauren Natriumsalzen (reines Wasser 70,230 dyn · cm<sup>-1</sup> bei 35 °C)

Natriumsalze folgender Säuren	Oberflächenspannung dyn · cm <sup>-1</sup>					
	2,0 g/l	1,0 g/l	0,75 g/l	0,5 g/l	0,25 g/l	0,1 g/l
Myristinsäure	27,3	33,4	—	40,5	—	—
Methyl-undecyl-essigsäure	24,95	32,35	35,8	41,8	53,7	64,85
Äthyl-decyl-essigs.	31,75	40,05	—	42,9	—	—
Propyl-nonyl-essigs.	36,95	42,45	—	49,35	—	—
Dihexyl-essigsäure	39,2	43,35	—	47,55	—	—
Decyl-glutarsäure	34,25	41,6	—	49,45	—	—
Heptyl-korksäure	64,3	67,2	—	68,1	—	—
Propyl-decandicarbonsäure	63,9	66,4	66,8	67,1	69,2	69,9

Das geringe Absinken der Oberflächenspannung des Wassers durch das Natriumsalz der Myristinsäure im Vergleich zu dem der Methyl-undecyl-essigsäure besonders bei höheren Konzentrationen läßt sich wahrscheinlich durch die geringe Löslichkeit des Myristats begründen.

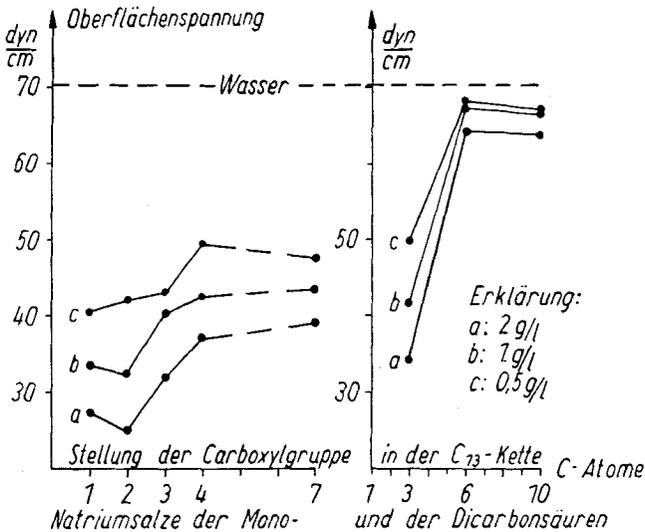


Abb. 1. Abhängigkeit der Oberflächenspannung wäßriger Lösungen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren von der Stellung der Carboxylgruppe

Von den Natriumsalzen der Dicarbonsäuren zeigt laut obiger Tabelle das der Decyl-glutarsäure ungefähr die gleiche Oberflächenaktivität wie das Salz der Äthyl-decyl-essigsäure, also der verzweigten Monocarbon-

säure mit einer gleichlangen Alkylgruppe. Die beiden anderen dicarbon-sauren Salze fallen in ihrer oberflächenaktiven Wirksamkeit sehr stark ab.

## 2. Tauchnetzvermögen

Die Ergebnisse der Bestimmung des Tauchnetzvermögens sind in Tab. 2 und Abb. 2 dargestellt.

Tabelle 2

Tauchnetzvermögen nach DIN 53901 der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren in dest. Wasser (g/l Netzmittel bezogen auf 100 sec)

Myristinsäure	nicht meßbar wegen geringer Löslichkeit
Methyl-undecyl-essigsäure	0,41
Äthyl-decyl-essigsäure	0,69
Propyl-nonyl-essigsäure	1,22
Dihexyl-essigsäure	3,2
Decyl-glutarsäure	1,08
Heptyl-korksäure	nicht meßbar wegen zu langer Netzzeit
Propyl-decandicarbonsäure	nicht meßbar wegen zu langer Netzzeit

Bei den Salzen der verzweigten Monocarbonsäuren nimmt das Tauchnetzvermögen in gleicher Weise wie die Oberflächenspannung ab, je weiter sich die Carboxylgruppe nach der Molekelmitte verschiebt.

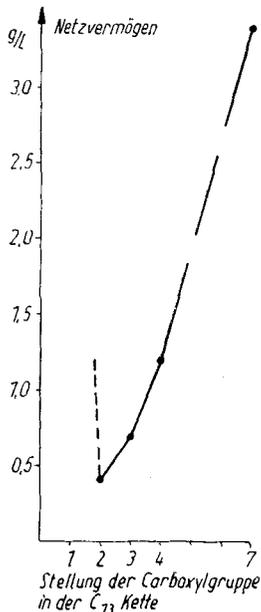


Abb. 2. Netzvermögen der Natriumsalze stellungsisomerer Tridecan-carbonsäuren

Die Oberflächenaktivität des Natriumsalzes der Decyl-glutarsäure läßt sich auch am Netzvermögen mit der Aktivität derjenigen monocarbon-sauren Salze vergleichen, die einen etwa gleichlangen Alkylrest tragen. Die beiden ziemlich eng beieinanderliegenden Carboxylgruppen der Decyl-glutarsäure wirken offenbar wie ein einziges, großes, hydrophiles Zentrum am langgestreckten Körper des hydrophoben Alkylrestes, wodurch das Molekül eine etwa gleichgroße Oberflächenaktivität entfalten kann, wie das Salz einer ähnlich gebauten Monocarbonsäure. Die Natriumsalze der anderen beiden Dicarbon-säuren unterstreichen durch ihr mangelhaftes Netzvermögen nochmals ihre geringe Oberflächen-aktivität.

## 3. Schaumvermögen

Wie aus den Meßergebnissen laut Tab. 3 und Abb. 3 ersichtlich, behauptet im Schaumvermögen das Natriumsalz der Myristinsäure sicher den ersten Platz. Das Schaumvermögen

der Natriumsalze der stellungsisomeren Tridecan-carbonsäuren fällt um so stärker ab, je weiter die Carboxylgruppe nach dem Molekelinneren rückt.

Bei den Dicarbonsäuren erreicht das Schaumvermögen des Natriumsalzes der Decyl-glutarsäure bei beiden Konzentrationen wiederum die gleiche Höhe wie das des Salzes der Äthyl-decyl-essigsäure. Bei den beiden anderen dicarbonsauren Salzen fehlt das Schaumvermögen fast vollständig.

**4. Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrad**

Die Meßwerte sind in Tab. 4 und Abb. 4 enthalten. Beim Entfettungsvermögen erweist sich ebenso wie bei der Schaumentwicklung das Natriumsalz der geradkettigen Monocarbonsäure den Salzen der verzweigt-kettigen überlegen, obwohl gerade für das Wollwaschvermögen eine gewisse Mindestnetzwerkung Bedingung sein soll<sup>3)</sup>. Mit dieser Feststellung konform und entsprechend dem Absinken der Oberflächenaktivität der Natriumsalzlösungen verzweigt-kettiger Monocarbonsäuren verringert sich auch das Entfettungsvermögen, je weiter die Carboxylgruppe gegen die Molekelmitte verschoben wird.

In gleicher Weise verändert sich der Aufhellungsgrad. Dieser fällt allerdings zwischen den Salzen der beiden ersten Säuren wesentlich steiler ab als das Entfettungsvermögen. Hieraus aber auf ein höheres Weißwaschver-

Tabelle 3  
Schaumvermögen der Lösungen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren nach der Maschinenschaumschlagmethode bei 20 °C

Natriumsalze der Mono- und Dicarbonsäuren	Schaumvermögen cm <sup>3</sup>	
	1 g/l	2 g/l
Myristinsäure	433	468
Methyl-undecyl-essigsäure	412	430
Äthyl-decyl-essigsäure	355	392
Propyl-nonyl-essigsäure	190	322
Dihexyl-essigsäure	12	35
Decyl-glutarsäure	345	395
Heptyl-korksäure	20	15
Propyl-decandicarbonsäure	0	0

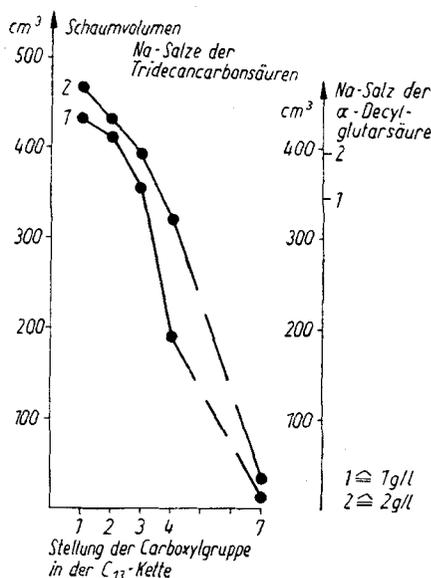


Abb. 3. Abhängigkeit des Schaumvermögens der Natriumsalze von Tridecan-carbonsäuren von der Stellung der Carboxylgruppe

Tabelle 4

Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrade der Lösungen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren in dest. Wasser  
Flottenverhältnis 1:25, Konzentration 2 g/l, Temperatur 45 °C. Außerdem sind die Meßgrößen RF, AF und Weißgrad angegeben

Natriumsalze der Mono- und Dicarbonsäuren	Restfettgehalt RF g Öl/g Garn	Entfettungsvermögen %	Weißgrad	Aufhellungsgrad
Myristinsäure	0,38	89,6	49,7	29,8
Methyl-undecyl-essigsäure	0,644	82,4	42,5	22,6
Äthyl-decyl-essigsäure	0,811	77,8	39,1	19,2
Propyl-nonyl-essigsäure	0,976	73,4	37,8	17,9
Dihexyl-essigsäure	1,005	72,8	37,5	17,5
Decyl-glutarsäure	1,40	61,9	34,0	14,1
Heptyl-korksäure	2,218	39,6	28,9	9,0
Propyl-decandicarbonsäure	2,27	38,2	28,4	8,5
Ausgangsfettgehalt AF				
ungewaschener Sträng	3,67		19,9	

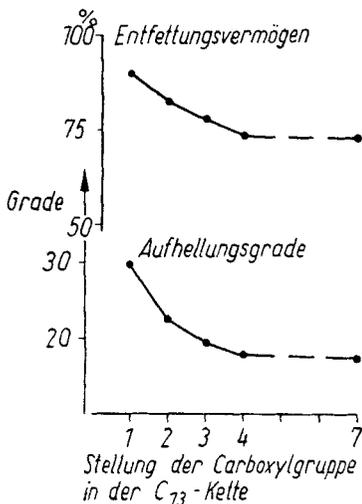


Abb. 4. Abhängigkeit des Entfettungsvermögens und des Aufhellungsgrades der Natriumsalze von Tridecan-carbonsäuren von der Stellung der Carboxylgruppe

mögen des Myristats zu schließen, ist unmöglich, da ein reines Wollwaschverfahren durchgeführt wurde. Die vorliegenden Meßergebnisse könnten bestenfalls zur Beurteilung herangezogen werden, ob das untersuchte Waschmittel beim Waschen nur speziell entfettend wirkt oder ob auch ein gewisses Schmutztragevermögen besteht.

Den bisherigen Ergebnissen beim Natriumsalz der Decyl-glutarsäure scheint zu widersprechen, daß sein Entfettungsvermögen beachtlich unter dem der monocarbonsäuren Salze liegt. Aber besonders beim Waschvorgang wirken bekanntlich andere Faktoren mit als nur die Oberflächenaktivität. Diese hängen offenbar sehr stark vom Bau der Molekel ab.

## B. Ergebnisse der Untersuchung der oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der aus Natriumsalzen von Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren kombinierten Lösungen

### 1. Oberflächenspannung

Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der kombinierten Lösungen vom Mischungsverhältnis der mono- und dicarbonsauren Natriumsalze ist in den Abb. 5 und 6 nach den Werten der Tab. 5 dargestellt.

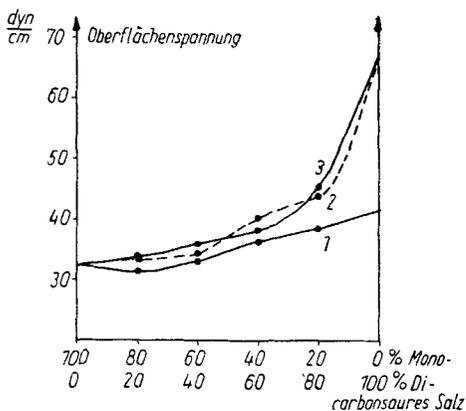


Abb. 5. Oberflächenspannung gemischter Lösungen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren. Gemische der Na-Salze folgender Säuren: 1 Methyl-undecyl-essigsäure mit 1  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 2  $\alpha$ -Heptyl-korksäure, 3  $\alpha$ -Propyl-decandicarbonsäure-(1,10)

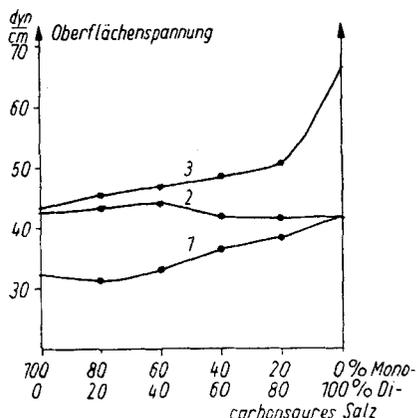


Abb. 6. Oberflächenspannung gemischter Lösungen der Natriumsalze von Tridecanmono- und -dicarbonsäuren. Gemische der Natriumsalze folgender Säuren: 1 Methyl-undecyl-essigsäure, 2 Propyl-nonyl-essigsäure mit  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 3 Dihexyl-essigsäure mit  $\alpha$ -Propyl-decandicarbonsäure-(1,10)

Bei Kurve 1, die die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Wassers durch Gemische der Natriumsalze der Methyl-undecyl-essigsäure und der Decyl-glutarsäure angibt, fällt der ziemlich geradlinige Anstieg der Oberflächenspannung bis zu dem Wert der Lösung des reinen decyl-glutarsauren Salzes auf. Bei Gemischen mono- und dicarbonsaurer Salze mit fast gleicher Wirksamkeit läßt sich also nur eine geringe Beeinflussung der Oberflächenaktivität des monocarbonsauren Salzes feststellen. Dies wird in Kurve 2 in Abb. 6 bestätigt.

Der Einfluß der allein wenig wirksamen Natriumsalze der Dicarbonsäuren auf die Oberflächenaktivität der monocarbonsauren Salze, z. B. Kurven 2 und 3 in Abb. 5 und Kurve 3 in Abb. 6, ist am plötzlichen Anstieg der Oberflächenspannung bei einem Anteil von etwa 80% dicarbonsaurem Salz zu erkennen.

Tabelle 5

Oberflächenspannung in dyn · cm<sup>-1</sup> von Gemischen wäßriger Lösungen von mono- und dicarbonsauren Natriumsalzen  
Konzentration 1 g/l bzw. 2 g/l, Temperatur 35 °C

Anteile in % Natriumsalz der Monocarbonsäuren	100	80	60	40	20	0	Natriumsalz der Dicarbonsäuren Anteile in %
	0	20	40	60	80	100	
Methyl-undecyl-	32,35	31,4	32,9	36,2	38,15	41,6	Decyl-glutarsäure
Methyl-undecyl-	32,35	33,35	34,15	40,1	43,4	67,2	Heptyl-korksäure
Methyl-undecyl-	32,35	33,67	35,95	38,05	44,9	66,4	Propyl-decandic.
Propyl-nonyl-	42,45	43,1	43,8	41,65	41,4	41,6	Decyl-glutarsäure
Propyl-nonyl-	42,45	43,15	45,95	48,4	51,2	67,2	Heptyl-korksäure
Dihexyl-essigsäure	43,35	45,0	44,55	42,3	42,0	41,6	Decyl-glutarsäure
Dihexyl-essigsäure	43,35	45,6	46,6	48,25	49,3	67,2	Heptyl-korksäure
Dihexyl-essigsäure	43,35	45,4	46,7	48,2	50,05	66,4	Propyl-decandic.
2 g/l Gesamtkonzentration							
Methyl-undecyl-	24,95	25,85	25,55	27,15	28,75	34,25	Decyl-glutarsäure

Interessanterweise deckt sich der hier gefundene Verlauf der Oberflächenspannung mit dem bei Gemischen von Tetradecan-mono- und -disulfonaten<sup>4)</sup> erhaltenen Ergebnissen.

## 2. Tauchnetzvermögen

Die Meßwerte sind in Tab. 6 zusammengestellt. Wie hieraus ersichtlich, wird das Tauchnetzvermögen der Natriumsalze der Tridecan-carbonsäuren durch Zusatz entsprechender dicarbonsaurer Salze fast in gleicher Weise verändert, siehe die Abb. 7 und 8, wie die Oberflächenspannung. Eine gewisse Abweichung muß natürlich bei hohen Mischungs-

Tabelle 6

Tauchnetzvermögen nach DIN 53901 (g/l Netzmittel für 100 sec Netzzeit). Gemische der Natriumsalze von Mono- und Dicarbonsäuren in dest. Wasser, Temperatur 25 °C

Anteile in % Natriumsalz der Monocarbonsäuren	100	80	60	40	20	0	Natriumsalz der Dicarbonsäuren Anteile in %
	0	20	40	60	80	100	
Methyl-undecyl-	0,41	0,455	0,49	0,61	0,77	1,08	Decyl-glutarsäure
Methyl-undecyl-	0,41	0,49	0,69	0,77	1,78	—	Heptyl-korksäure
Methyl-undecyl-	0,41	0,59	0,77	1,05	2,01	—	Propyl-decandic.
Propyl-nonyl-	1,22	1,06	0,98	0,94	0,91	1,08	Decyl-glutarsäure
Dihexyl-essigsäure	3,2	2,1	1,12	1,42	0,87	1,08	Decyl-glutarsäure

anteilen der Salze von Dicarbon-säuren auftreten, die allein praktisch kein Netzvermögen haben. Interessant ist das Wiedererscheinen zweier Maxi-ma in Kurve 2 in Abb. 7.

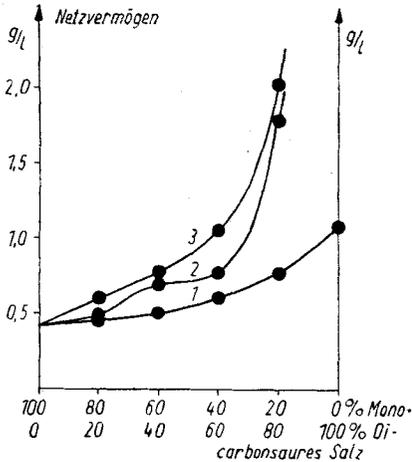


Abb. 7. Tauchnetzvermögen gemischter Lösungen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbon-säuren. Natriumsalz der Methyl-undecyl-essigsäure mit Natrium-salzen der 1  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 2  $\alpha$ -Heptyl-korksäure, 3  $\alpha$ -Propyl-decandicar-bonsäure-(1,10)

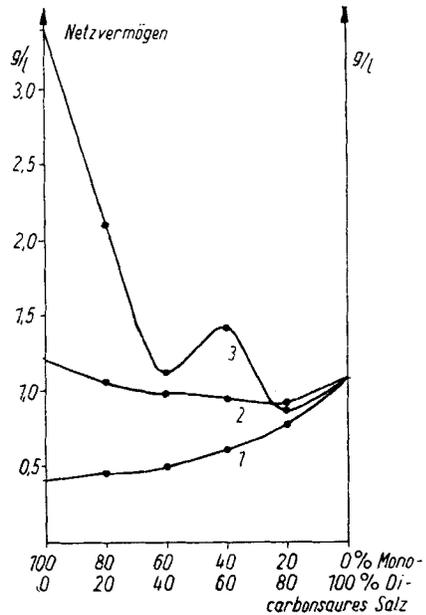


Abb. 8. Tauchnetzvermögen gemischter Lösungen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbon-säuren. Natriumsalze der 1 Methyl-undecyl-essigsäure, 2 Propyl-nonyl-essigsäure, 3 Dihexyl-essigsäure mit Natriumsalz der  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure

### 3. Schaumvermögen

Die Meßergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt und in den Abb. 9 und 10 veranschaulicht. Der Einfluß der Natriumsalze der Dicarbon-säuren auf das gute Schaumvermögen des myristinsäuren Natriums ist wieder besonders deutlich bei den Lösungen sichtbar, die mit Lösungen der Salze der Heptyl-korksäure oder der Propyl-decandicarbon-säure gemischt sind, da letztere für sich allein praktisch gar nicht schäumen. Aus der Abb. 9, Kurven 2 und 3, geht hervor, daß sich bei beiden Kombi-nationen ein Zusatz zwischen 20–40% dicarbon-säurem Salz sogar ver-bessernd auf das Schäumen der Myristatlösung auswirkt.

Dieser schaumverbessernde Effekt zeigt sich auch im Schaumver-mögen des für sich allein sehr wenig schäumenden Salzes der Dihexyl-essigsäure, wenn ihm wenigstens 20% Natriumsalz der Propyl-decan-

Tabelle 7

Schaumvermögen in  $\text{cm}^3$  nach der Maschinen-Schaumschlagmethode von Gemischen der Lösungen von mono- und dicarbonsauren Natriumsalzen in dest. Wasser, Konzentration 2 g/l, Temperatur 20 °C

Anteile in % Natriumsalz der Monocarbonsäuren	100	80	60	40	20	0	Natriumsalz der Dicarbonsäuren Anteile in %
	0	20	40	60	80	100	
Myristinsäure	468	460	475	465	427	395	Decyl-glutarsäure
Myristinsäure	468	485	505	435	405	15	Heptyl-korksäure
Myristinsäure	468	485	475	415	405	0	Prop.-decandicarb.
Propyl-nonyl-	322	350	400	365	367	395	Decyl-glutarsäure
Dihexyl-essigsäure	35	15	45	325	315	395	Decyl-glutarsäure
Dihexyl-essigsäure	35	72	80	75	30	0	Prop.-decandicarb.

dicarbonsäure zugesetzt werden (siehe Kurve 4, Abb. 10). Das Schaumvermögen erhöht sich dabei um das  $1\frac{1}{2}$ -fache gegenüber dem des reinen dihexylessigsäuren Natriumsalzes.

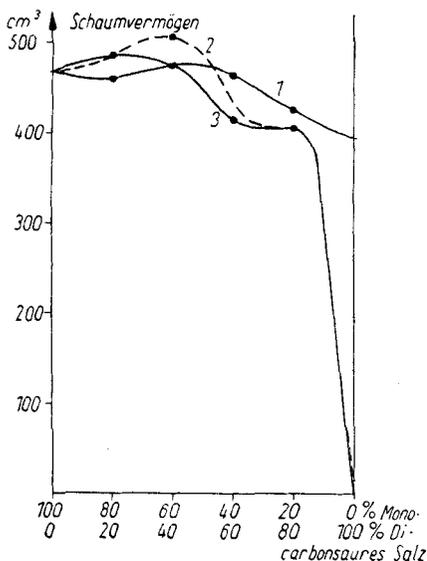


Abb. 9. Schaumvermögen gemischter Lösungen der Natriumsalze von Tridecanmono- und -dicarbonsäuren. Gemische der Na-Salze folgender Säuren: Myristinsäure mit 1  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 2  $\alpha$ -Heptyl-korksäure, 3  $\alpha$ -Propyl-decandicarbonsäure-(1,10)

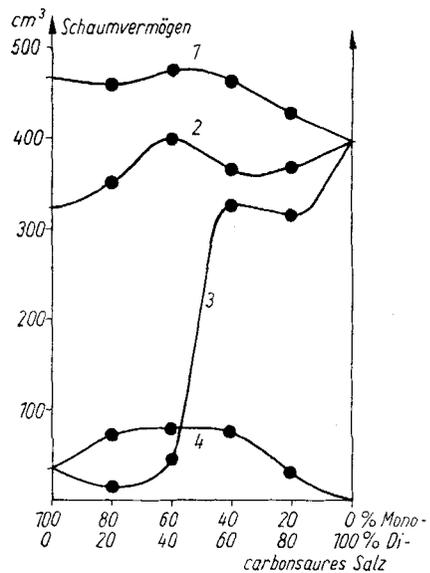


Abb. 10. Schaumvermögen gemischter Lösungen der Natriumsalze von Tridecanmono- und -dicarbonsäuren. Gemische der Natriumsalze folgender Säuren: 1 Myristinsäure mit  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 2 Propyl-nonyl-essigsäure mit  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 3 Dihexyl-essigsäure mit  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 4 Dihexyl-essigsäure mit  $\alpha$ -Propyl-decandicarbonsäure-(1,10)

#### 4. Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrad

In den Abb. 11 und 12 und der Tab. 8, die das Entfettungsvermögen und die Aufhellungsgrade der Gemische zeigen, fällt als erstes die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufes mit den Kurven des Schaumvermögens auf: Von einem Gehalt von 80% Natriumsalz der Heptyl-korksäure bzw. Propyl-decandicarbonensäure an fallen in Abb. 11 (Kurven 2 und 3) das Entfettungsvermögen und der Aufhellungsgrad plötzlich ab und bei einem Gehalt von 20% der aufgeführten dicarbon-sauren Salze ergibt sich ein Maximum an Entfettungsvermögen bzw. Aufhellungsgrad. Das Schaumvermögen und das Entfettungsvermögen stehen offenbar in einem inneren Zusammenhang.

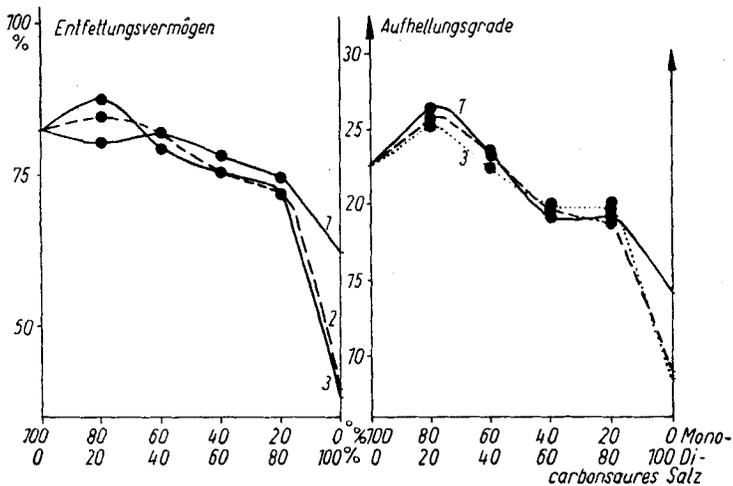


Abb. 11. Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrade von Natriumsalzmischungen der Tridecan-mono- und -dicarbonensäuren. Gemische der Natriumsalze folgender Säuren: Methyl-undecyl-essigsäure mit 1  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure, 2  $\alpha$ -Heptyl-korksäure, 3  $\alpha$ -Propyl-decandicarbonensäure

An Kurve 1 erscheint als besonders interessant das Minimum an Entfettungsvermögen bei der Mischung von 80:20% Natriumsalz der Methyl-undecyl-essigsäure und der Decyl-glutarsäure, da es einem gleichen Minimum beim Schaumvermögen (wenn dort auch Myristat als monofunktionelle Komponente eingesetzt ist – siehe Abb. 9 –), aber einem Maximum in der Oberflächenaktivität (Abb. 5) entspricht.

Der Verlauf des Aufhellungsgrades zeigt im wesentlichen dieselben Merkmale wie der des Entfettungsvermögens. Eine genaue Deutung der vorhandenen geringen Abweichungen ist wegen Unkenntnis des Zusammenhanges zwischen Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrad nicht möglich. Ferner gelten die schon vorher hierzu gemachten Bemerkungen (siehe S. 7).

### Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Die relativ guten oberflächenaktiven und waschtechnischen Eigenschaften der Natriumsalze einer Anzahl stellungsisomerer Tridecan-carbonsäuren nehmen ab, je weiter die funktionelle Gruppe gegen die Molekülmitte verschoben wird.

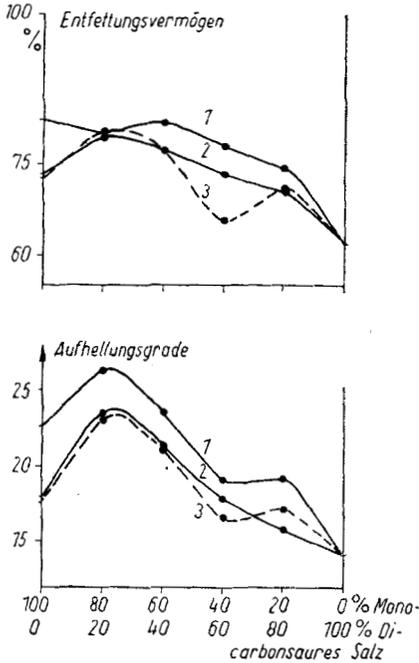


Abb. 12. Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrade von Natriumsalzgemischen der Tridecan-mono- und -dicarbonsäuren. Gemische der Na-Salze folgender Säuren: 1 Methyl-undecyl-essigsäure, 2 Propyl-nonyl-essigsäure, 3 Dihexyl-essigsäure mit  $\alpha$ -Decyl-glutarsäure

und waschtechnischen Eigenschaften der gut wirksamen monocarbonsauren Salze bis zu einem Mischungsanteil von 60–80% dicarbonsaurem Salz nicht nachlassen. Der Einfluß scheint um so größer zu sein, je unterschiedlicher die oberflächenaktive Wirksamkeit der Komponenten allein ist. Besonders in solchen Fällen tritt mitunter bei Zusatz von 20–40% dicarbonsaurem Salz auch eine deutliche Steigerung der Eigenschaften auf.

Prinzipiell ergeben sich also keine Unterschiede zu den Ergebnissen der entsprechenden Untersuchungen bei den Mono- und Disulfonaten.

2. Die gleiche Untersuchung an Natriumsalzen von drei Tridecandicarbonsäuren, deren eine funktionelle Gruppe stets am Ende der Kohlenstoffkette gebunden ist, zeigt eine wesentlich stärkere Abhängigkeit der Güte der Eigenschaften vom Bau des Moleküls. Stehen die beiden Carboxylgruppen eng beieinander, so weisen die Natriumsalze etwa gleiche Eigenschaften auf wie die Salze verzweigt-kettiger Mono-carbonsäuren. Stehen die beiden Gruppen eine halbe Kettenlänge des Moleküls oder darüber hinaus voneinander entfernt, so verschwinden die oberflächenaktiven und waschtechnischen Wirkungen fast vollständig.

3. In gemeinsamen Lösungen beeinflussen die Natriumsalze der Tridecan-dicarbonsäuren diejenigen der Tridecan-carbonsäuren in der Art, daß die oberflächenaktiven

Tabelle 8'

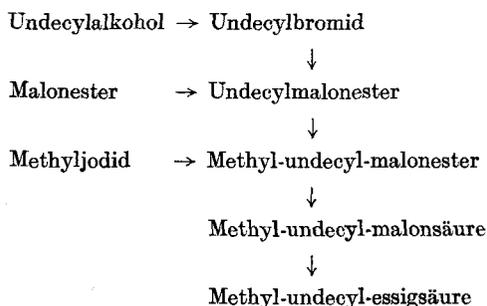
Entfettungsvermögen und Aufhellungsgrade der Wollwaschversuche mit Lösungsgemischen der Natriumsalze von Tridecan-mono- und -dicarbon-säuren in dest. Wasser. Bedingungen siehe Tabelle 4

Anteile in % Natriumsalz der Monocarbonsäuren	100	80	60	40	20	0	Natriumsalz der Dicarbon-säuren Anteile in %
	0	20	40	60	80	100	
Entfettungsvermögen in %							
Methyl-undecyl-	82,4	80,3	81,8	78,1	74,6	61,9	Decyl-glutarsäure
Methyl-undecyl-	82,4	84,5	81,9	75,5	71,8	39,6	Heptyl-korksäure
Methyl-undecyl-	82,4	87,6	79,6	75,5	71,6	38,2	Propyl-decandic.
Propyl-nonyl-	73,4	79,4	77,3	73,6	70,6	61,9	Decyl-glutarsäure
Propyl-nonyl-	73,4	77,1	76,4	69,8	68,4	39,6	Heptyl-korksäure
Dihexyl-essigsäure	72,8	80,2	77,5	65,9	71,0	61,9	Decyl-glutarsäure
Dihexyl-essigsäure	72,8	77,1	74,0	62,9	61,8	38,2	Propyl-decandic.
Aufhellungsgrad							
Methyl-undecyl-	22,6	26,3	23,54	19,1	19,16	14,1	Decyl-glutarsäure
Methyl-undecyl-	22,6	25,66	23,36	19,64	18,7	8,96	Heptyl-korksäure
Methyl-undecyl-	22,6	25,16	22,35	19,98	19,64	8,5	Propyl-decandic.
Propyl-nonyl-	17,9	23,5	21,34	17,82	15,82	14,1	Decyl-glutarsäure
Propyl-nonyl-	17,9	22,86	19,76	14,14	15,88	8,96	Heptyl-korksäure
Dihexyl-essigsäure	17,56	23,04	21,2	16,52	17,18	14,1	Decyl-glutarsäure
Dihexyl-essigsäure	17,56	19,68	19,0	16,86	13,72	8,5	Propyl-decandic.

## Versuchsteil

### 1. Synthesen der stellungsisomeren Tridecan-carbonsäuren

Der in allen Fällen gleiche Weg, mit Hilfe von Malonestersynthesen die vier stellungs-isomeren Monocarbonsäuren zu gewinnen, sei am Beispiel der Methyl-undecyl-essigsäure skizziert:



Die Darstellung der Alkylbromide erfolgte in bekannter Weise<sup>10)11)</sup> durch Einleiten von HBr-Gas in den entsprechenden Alkohol bei 120–130°. Nach Waschen des rohen Alkyl-

<sup>10)</sup> E. REID, J. R. RUHOSS u. R. E. BURNETT, Organic Synthesis Coll. Vol. II, John Wiley and Sons, New York 1936, S. 246.

<sup>11)</sup> A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. (4) 2, 298 (1955).

bromids mit konzentrierter Schwefelsäure und danach mit Wasser wurde im Vakuum über eine Kolonne destilliert.

Die Umsetzung des Alkylbromids mit Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat kann ebenfalls als bekannt gelten<sup>12)</sup> und ist von METZGER und GAWALEK<sup>11)</sup> schon ausführlich beschrieben worden. Im wesentlichen erfolgte die Darstellung nach dieser Vorschrift. Bei einem Teil der Versuche wurden die Angaben von BREUSCH und ULUSOY<sup>13)</sup> dahingehend verwertet, durch Anwendung eines Überschusses von 5–10 Mol-% an Alkylbromid die Ausbeute der Umsetzung zu erhöhen. Die Reaktion des Alkylmalonesters mit einem anderen Alkylbromid zum Dialkylmalonester fand in der gleichen Weise statt.

Auf Grund eines Hinweises von HENECKA im „Houben-Weyl“<sup>14)</sup> (Alkoholyse) wurde hierbei darauf geachtet, stets die Alkylierung des Malonesters mit dem längerkettigen, daher reaktionsträgeren Alkylbromid und die Alkylierung des weniger reaktionsfreudigen Alkylmalonesters mit dem kürzerkettigen, d. h. reaktionsfähigeren Alkylbromid durchzuführen.

Die Wichtigkeit der auch von METZGER und GAWALEK geforderten gewissenhaften Vakuumfraktionierung eines jeden Alkyl- und Dialkylmalonesters darf nicht unterschätzt werden, da aus Neben- oder nicht umgesetzten Ausgangsprodukten letzten Endes stets isomere Fettsäuren entstehen. Diese durch Vakuumfraktionierung abzutrennen, dürfte jedoch noch schwieriger sein, als es schon die Reindestillation der rohen Alkylmalonester ist<sup>15)</sup>. Zum Beispiel scheinen die Komplikationen, die bei der Fraktionierung der Äthyldecyl-essigsäure durch Auftreten kürzerkettiger Fettsäure (wahrscheinlich Laurinsäure) zustande kamen, auf eine gemeinsame Destillation von nicht umgesetztem Decylmalonester mit dem Äthyldecylmalonester zurückzuführen sein.

Der Versuch, die Reinheit der destillierten Alkyl- und Dialkylmalonester durch Bestimmung der Verseifungszahl VZ zu kontrollieren, schlug fehl. Weder nach dem Normalverfahren, noch durch stärkeres Alkali (2 n methanolische KOH) oder erhöhte Verseifungstemperatur (glykolische KOH) konnten brauchbare, einheitliche Werte erhalten werden (vgl. Tab. 10 und 11).

Tabelle 9  
Alkylbromide

Alkylbromide	Mol-Gew.	Siedepunkt				Ausbeute %	Brom-Gehalt %		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	
		gefunden °C	Torr	nach Lit. <sup>16)</sup> °C	Torr		gef.	ber.	gef.	n. Lit. <sup>16)</sup>
Hexyl-	165,0	153,5– 154,4		153,5	746	82,0	48,4	48,43	1,4485	1,4478
Heptyl-	179,0	177		179,4	755	61,5	44,2	44,64	1,4511	1,4505
Nonyl-	207,1	86–87	7,5	111–112	21	79,3	38,3	38,65	1,4552	1,4542
Decyl-	221,1	102	8	102,5	6	67,7	36,2	36,15	1,4565	1,4553
Undecyl-	235,1	116–117	8	114	5	73,4	33,9	33,99	1,4580	1,4571

<sup>12)</sup> H. HENECKA im „Houben-Weyl“, Methoden der Org. Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 493 bzw. 560.

<sup>13)</sup> F. L. BREUSCH u. E. ULUSOY, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 688 (1953).

<sup>14)</sup> H. HENECKA im „Houben-Weyl“ (vgl. <sup>12)</sup>) Bd. 8, S. 603.

<sup>15)</sup> A. MICHAEL, J. prakt. Chem. (2) **72**, 544 (1905).

<sup>16)</sup> Aus Beilstein E III/1, 4. Aufl., Springer-Verlag 1958.

Die in der Verlaufsskizze der Synthesen angedeutete Verseifung der Dialkyl-malonester wurde wie bei METZGER und GAWALEK durch Kochen mit starker, äthanolischer Kalilauge durchgeführt und die Decarboxylierung der isolierten Dialkyl-malonsäuren

Tabelle 10  
Alkyl-malonester

Alkyl-malonester	Mol-Gew.	Siedepunkt		Ausb. %	$n_D^{20}$	VZ	
		°C	Torr			gef.	ber.
Propyl-malonester	202,3	105	12	62,5	1,4190	547	556
Heptyl-malonester	258,4	97,5—98,5	0,45	75,4	1,4312	422	435
Nonyl-malonester	286,4	115	0,33	77,7	1,4351	358	392
Decyl-malonester	300,5	141	0,6	78,1	1,4370	350	374
Undecyl-malonester	314,5	148	0,8	69,0	1,4388	304	357

Tabelle 11  
Dialkyl-malonester

Dialkyl-malonester	Mol-Gew.	Siedepunkt		Ausb. %	$n_D^{20}$	VZ	
		°C	Torr			gef.	ber.
Dihexyl-malonester	328,5	136—137 <sup>17)</sup>	0,8	55,0	1,4398	355	341,5
Propyl-nonyl-	328,5	139—140	0,8	82,5	1,4393	239	341,5
Äthyl-decyl-	328,5	117,5—119,5	0,15	80,1	1,4396	—	341,5
Methyl-undecyl-	328,5	121	0,12	88,0	1,4396	290	341,5

Tabelle 12  
Monocarbonsäuren

Monocarbonsäuren	Mol-Gew.	Siedepunkt		Ausb. %	gefunden		ber. SZ=VZ
		°C	Torr		SZ	VZ	
Dihexyl-essigsäure	228,4	150—151	1,5	36,0	246	246	245,6
Propyl-nonyl-essigsäure	228,4	122—123	0,20	54,6	247	247	245,6
Äthyl-decyl-essigsäure	228,4	116—117	0,11	51,3	247	247	245,6
Methyl-undecyl-essigsäure	228,4	128—129	0,25	83,8	244	246	245,6
Myristinsäure	228,4	Fp. 51,5—52 °C	(Kofl.)		246	246	245,6
		gefunden			nach Literatur <sup>18)</sup>		
		$n_D^{20}$	$n_D^{70}$		$n_D^{70}$	SZ	
Dihexyl-essigsäure		1,4425	1,4235		1,4238		241,0
Propyl-nonyl-essigsäure		1,4430	1,4242		—		—
Äthyl-decyl-essigsäure		1,4432	1,4250		1,4258		246,4
Methyl-undecyl-essigsäure		1,4441	1,4257		1,4261		240,5
Myristinsäure		—	1,4270		1,4274		246,9
							Fp. 53,8 °C

Die Ausbeute ist berechnet auf Dialkyl-malonester.

<sup>17)</sup> Nach Literatur: 150—163 °C/4 Torr (C. 1952, 1150).

<sup>18)</sup> A. METZGER u. G. GAWALEK, J. prakt. Chem. (4) 2, 170 (1955).

gleich im rohen Zustand durch Erhitzen auf 160–180 °C im Wasserstrahlvakuum angeschlossen. Hierauf folgte zur Reinigung die Fraktionierung im Ölpumpenvakuum.

In den vorstehenden Tabellen 9–12 sind die beobachteten physikalischen Daten und die Analysenwerte der Zwischen- und Endprodukte aufgeführt. Sie enthalten auch Verbindungen, die zur Darstellung der Dicarbonsäuren benötigt wurden, sowie die vom Handel bezogene Myristinsäure.

Analyse des p-Bromphenacyl-esters der Methyl-undecyl-essigsäure:

Fp. 58–58,5 °C (KOFLER)

$C_{22}H_{33}OBr$  (425) ber.: C 62,1; H 7,77; Br 18,8;

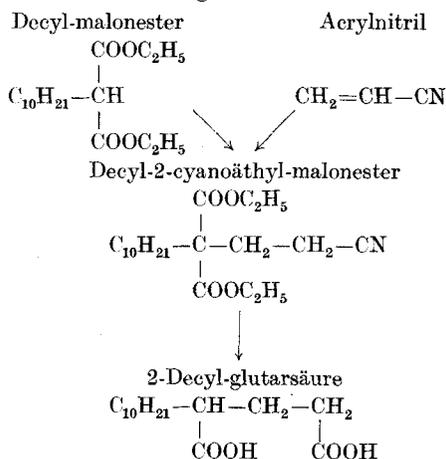
gef.: C 62,0; H 7,84; Br 18,8.

## 2. Synthesen der stellungsisomeren Tridecan-dicarbonsäuren

Auch hierbei spielten Malonestersynthesen, allerdings unter speziellen Bedingungen durchgeführt, die wesentliche Rolle für den Aufbau der gewünschten Molekülstrukturen.

### a) 2-Decyl-glutarsäure

Diese Dicarbonsäure ließ sich durch eine Additionsreaktion von Acrylnitril an Decyl-malonester mit KOH als Katalysator und tert.-Butanol als Lösungsmittel in gleicher Weise gewinnen, wie ANSELL und HEY<sup>19)</sup> 2-Methyl- und 2-Butyl-glutarsäure darstellten. Der als Zwischenverbindung entstehende Decyl-2-cyanoäthyl-malonester wurde durch Kochen mit 48proz. Bromwasserstoffsäure und Abdampfen im Vakuum in einem Schritt verseift und decarboxyliert, wie das Schema zeigt:



In das Gemisch von 489 g (1,63 Mol) Decyl-malonester, 400 g tert.-Butanol und 8,5 g Ätzkali (als 30proz. methanolische Lauge) wurden unter Rühren 86,5 g (1,63 Mol) Acrylnitril so eingetropft, daß bei schwacher Außenkühlung die Temperatur im Kolben nur bis etwa 35 °C stieg. 8stündiges Rühren bei 35–40 °C brachte die Reaktion zu Ende. Nach Neutralisation der schwach alkalischen ( $p_H$  8) Reaktionsmischung mit verdünnter Salzsäure wurde 1 l Wasser zugesetzt und die obere ölige Phase mit Hilfe von Äther abgetrennt. Auf das Trocknen der Ätherlösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und das Abdestillieren des Äthers folgte Rektifikation im Vakuum:  $Kp_{0,25-0,30}$  161–165 °C.

Ausbeute: 404 g Decyl-2-cyanoäthyl-malonester entspr. 70,2% d. Th.

$C_{20}H_{35}O_4N$  (353,5) N ber.: 3,96; gef.: 3,6.

<sup>19)</sup> F. M. ANSELL u. D. H. HEY, J. chem. Soc. London 1950, 1683.

Der Decyl-2-cyanoäthyl-malonester wurde mit 4000 ml rauchender Bromwasserstoffsäure 13 Stunden unter Rückfluß und Rühren zum Sieden erhitzt und danach in einem 70–80 °C warmen Wasserbad unter Vakuum bis zur völligen Trockne eingedampft. Nach Versetzen des Rückstandes mit 300 ml Wasser wurde das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und destilliert. Man erhielt 350 g 2-Decyl-glutarsäure als rötlichbraune sirupöse Flüssigkeit, die erst nach 10 Tagen zu kristallisieren begann.

Die Reinigung erfolgte über den Dimethylester. Zu diesem Zwecke wurde das Rohprodukt in 200 ml Methanol gelöst und mit HCl-Gas unter Eiskühlung gesättigt. Dabei schied sich schon nach kurzer Zeit unter Selbsterwärmung der Ester als obere Schicht ab. Nach Abtrennung und Trocknung wurde in Vakuum destilliert: Sdp.<sub>0,1</sub> 123 °C. Ausbeute: 210 g 2-Decyl-glutarsäure-dimethylester entsprechend 61,2% d. Th. Brechungsindex gef.: n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4439.

Die Verseifung des Dimethylesters verlief bei Einsatz von 20proz. Natronlauge nach kurzem Anwärmen schnell und exotherm zu einer weißen Paste, aus der sich durch Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure die 2-Decyl-glutarsäure gleich als Kristallinat abschied. Sie wurde mit Hilfe von Äther abgetrennt und aus einem Gemisch von 30 ml Benzol und etwa 180 ml Benzin (Sdp. 60–70 °C) umkristallisiert.

Ausbeute: 138,5 g 2-Decylglutarsäure entsprechend

44,5% d. Th. bezogen auf Decyl-2-cyanoäthyl-malonester und

66 % d. Th. bezogen auf Decyl-glutarsäure-dimethylester .

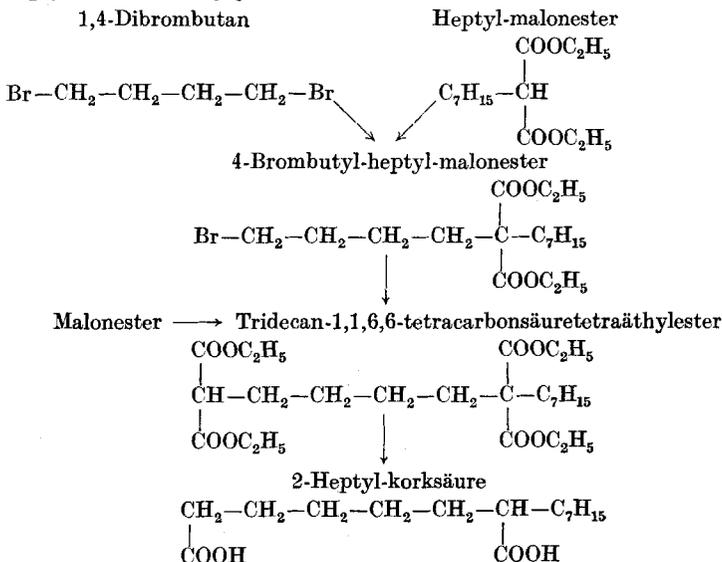
C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (272,4) ber.: SZ 412; VZ 412;

gef.: SZ 413; VZ 413.

Fp. 55–56 °C, nach Lit. <sup>20)</sup> Fp. 57,5 °C (PAe).

b) 2-Heptyl-korksäure und 1-Propyl-decandicarbonsäure

Beide Dicarbonsäuren konnten auf gleichem Wege hergestellt werden, der am Beispiel der 2-Heptyl-korksäure angegeben sei:



<sup>20)</sup> J. C. ROBERTS u. B. SHAW, J. chem. Soc. London 1950, 2842.

Zur Umsetzung nur eines Bromatoms im Dibromalkan<sup>21)</sup> wurde dieses im Überschuß vorgelegt und die Natriumverbindung des Alkylmalonesters in benzolischer Lösung langsam zugesetzt.

Die Gewinnung des 1,4-Dibrombutans<sup>22)</sup> erfolgte durch gleichzeitiges, aber getrenntes Eintropfen von Tetrahydrofuran und konzentrierter Schwefelsäure in ein Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Natriumbromid. Das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 79 °C, Lit.<sup>22)</sup> Sdp.<sub>12</sub> 80 °C.

Ausbeute: 59,5% d. Th. gef.:  $n_D^{20}$  1,5189, Lit.<sup>23)</sup>  $n_D^{20}$  1,5191.

$C_4H_8Br_2$  (215,9) ber.: Br 74,1; gef.: Br 72,6.

Das 1,8-Dibromoctan mußte mit Hilfe des Silbersalzabbaues nach HUNSDIECKER<sup>24)</sup> aus Sebacinsäure hergestellt werden, wofür LÜTTRINGHAUS und SCHADE<sup>25)</sup> eine ergiebige Labormethode angaben. Durch Einwirkung von in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Broms auf das trockene Silbersalz der Sebacinsäure erhielten wir das 1,8-Dibromoctan in 58% Ausbeute. Sdp.<sub>11</sub> 140 °C, Lit.<sup>26)</sup> Sdp.<sub>13</sub> 140–143 °C bzw. Sdp.<sub>15</sub> 140–144 °C<sup>25)</sup>.

Brechungsindex gef.:  $n_D^{20}$  1,4996.

$C_8H_{16}Br_2$  (272,0) ber.: Br 58,8; gef.: Br 58,6.

Die Arbeitsweise der Synthesen wird am Beispiel der 1-Propyl-decandicarbonsäure beschrieben:

I. In einem Kolben wurde aus 1,2 Mol Propyl-malonester und 1,2 Mol Natriumdraht in etwa 200 ml absolutem Benzol eine benzolische Natrium-propyl-malonesterlösung hergestellt.

Diese mußte nun unter Rühren so in die vorgelegten, mit 100 ml Benzol verdünnten 1,7 Mole Dibromoctan (im anderen Falle 2,0 Mole Dibrombutan) eingetropft werden, daß die Reaktion stetig weiterlief, nachdem sie durch kurzes Erwärmen in Gang gebracht worden war. Anschließend wurde noch 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich.

Ergebnisse nach der Vakuumfraktionierung:

		Mol-Gew.	Siedepunkt
1.	4-Brombutyl-heptyl-malonester	393	150–152 °C/0,3 Torr
2.	8-Bromoctyl-propyl-malonester	393	150–153 °C/0,2 Torr

Fortsetzung:

	Ausbeute	$n_D^{20}$	gef.	ber.
1.	57,0% d. Th.	1,4618	20,5	20,37
2.	53,7% d. Th.	1,4627	20,7	20,37

II. Nach Auflösen von 0,52 Mol Natriummetall in 500 ml absolutem Äthanol und Zugabe von 0,58 Mol Malonester wurde 0,5 Mol 8-Bromoctyl-propyl-malonester bei 30–35 °C eingetropft und zum 1,1,10,10-Tetracarbäthoxy-tridecan umgesetzt. Durchführung und Aufarbeitung erfolgten wie bei den anderen Malonestersynthesen.

<sup>21)</sup> Vgl. A. FRANKE, A. KROUPA u. S. HADZIDIMITRIU, Mh. Chem. **62**, 119 (1933).

<sup>22)</sup> F. RUNGE, E. PROFFT u. R. DRUX, J. prakt. Chem. (4) **2**, 287 (1955).

<sup>23)</sup> BEILSTEIN E III/1, 4. Aufl., Springer-Verlag, 1958, S. 295.

<sup>24)</sup> C. HUNSDIECKER, H. HUNSDIECKER u. E. VOGT, FP. 803941 (C. **1937**, 2258).

<sup>25)</sup> H. LÜTTRINGHAUS u. D. SCHADE, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1565 (1941); siehe auch H. HUNSDIECKER u. C. HUNSDIECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 291 (1942).

<sup>26)</sup> BEILSTEIN E III/1, 4. Aufl., Springer-Verlag, 1958, S. 469.

Ergebnisse nach der Vakuumfraktionierung:

	Mol-Gew.	Siedepunkt
1. 1,1,6,6-Tetracarbäthoxy-tridecan	473	214–216 °C/1,0 Torr
2. 1,1,10,10-Tetracarbäthoxy-tridecan	473	204 °C/0,5 Torr

Fortsetzung:

	Ausbeute	$n_D^{20}$
1.	80,6% d. Th.	1,4482
2.	73,4% d. Th.	1,4490

III. Die Verseifung der beiden Tridecan-tetracarbonsäure-tetraäthylester fand in gleicher Weise wie bei den Dialkyl-malonestern statt.

Die freien Tridecan-tetracarbonsäuren fielen dabei kristallin an und wurden nach dem Absaugen gleich im feuchten Zustande decarboxyliert:

Beginn der Gasentwicklung unter

Schmelzen des Kristallisats	165 °C/30 Torr
Nach 1 Std. stürmische Gasentwicklung	180 °C/80 Torr
Nach 3 Std. nachlassende Gasentwicklung	205 °C/20 Torr
Nach 5 Std. fast keine Blasen mehr	185 °C/20 Torr

Zur Umkristallisation erwies sich ein Benzin-Benzol-Gemisch (4:1) als am brauchbarsten.

Ergebnisse:

	Mol-Gew.	Ausbeute*)
1. 2-Heptyl-korksäure	272,4	73,6%
2. 1-Propyl-decandicarbonsäure-(1,10)	272,4	67,8%

\*) bezogen auf den Tetraester.

Fortsetzung:

	Schmelzpunkt	SZ	VZ
1.	64,5–65 °C	411	412
2.	51,5–52,5 °C	410	411
	berechnet	412	412

Analysenwerte der p-Bromphenacylester dieser Dicarbonsäuren:

Gemeinsame Summenformel:  $C_{31}H_{38}O_6Br_2$  (666)

Zugehörige

Säure	Schmelzpunkt	C	H	Br
1.	57–58 °C	56,0	5,82	23,9
2.	58,5–59 °C	55,9	5,73	23,9
	berechnet	55,8	5,70	24,0

### 3. Herstellung der Natriumsalze

Alle Carbonsäuren wurden in methanolischer Lösung mit berechneten Mengen Natriummethylatlösung, deren Natriumgehalt titrimetrisch bestimmt worden war, gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Abdestillation des Methanols im Vakuum erfolgte je nach Konsistenz der Seife nur eine ein- bis zweiwöchige Trocknung im evakuierten Exsikkator über  $P_2O_5$  oder außerdem noch eine mehrstündige Vakuumbehandlung in der

Wärme (120 °C). Einige Seifen mußten wegen ihrer Hygroskopizität im Exsikkator aufbewahrt werden. Als analytische Kontrolle diente die Bestimmung des Natriumgehaltes durch Veraschung mit konzentrierter Schwefelsäure.

Übersicht über die Analysenwerte und die Eigenschaften der hergestellten Seifen:

Natriumsalze der Monocarbonsäuren:  $C_{14}H_{27}O_2Na$  (250,4)

Natriumsalze der Dicarbonsäuren:  $C_{15}H_{26}O_4Na_2$  (316,4)

Natriumsalze folgender Carbonsäuren	Na-Gehalt		Beschaffenheit
	gef.	ber.	
Myristinsäure	8,9%	9,18%	fest, pulverisierbar, nicht hygroskopisch
Methyl-undecyl-essigsäure	9,0%	9,18%	fest, pulverisierbar
Äthyl-decyl-essigsäure	9,1%	9,18%	fest, aber glasigelastische Masse, stark hygro- skopisch
Propyl-nonyl-essigsäure	9,0%	9,18%	plastische, etwas klebrige Masse, stark hygro- skopisch
Dihexyl-essigsäure	9,0%	9,18%	fest, aber stark hygro- skopisch, daher etwas klebrig und nicht pulverisierbar
Decyl-glutarsäure	14,2%	14,54%	kristallin, pulverisierbar
Heptyl-korksäure	14,1%	14,54%	kristallin, pulverisierbar schwach hygroskopisch
Propyl-decandicarbonsäure	13,5%	14,54%	kristallin, pulverisierbar

*Dresden, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Mai 1960.