

# Darstellung von Pentadecylalkohol aus Palmitinsäure

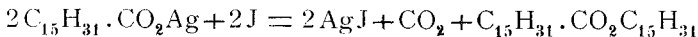
von

**Lukas Panics.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. November 1893.)

Simonini<sup>1</sup> hat gezeigt, wie man durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der fetten Säuren zu Alkoholen gelangen kann, die das in der Säure an Carboxyl gebundene Radical enthalten. Auf diese Weise hat er auch im Sinne der Gleichung



aus Palmitinsäure den palmitinsauren Pentadecylester und dann den Pentadecylalkohol selbst dargestellt, ohne ihn jedoch näher zu beschreiben.

Da dieser Alkohol bis dahin nicht bekannt war, so habe ich über Aufforderung des Herrn Prof. Lieben unternommen, ihn nach dieser Methode darzustellen und durch Überführung in einige Derivate genauer zu charakterisiren.

Die käufliche Palmitinsäure zeigte sich nicht genügend rein, um sie direct zu verwenden: Der Schmelzpunkt lag nicht, wie gefordert wird, bei 62°, sondern bei 59°. Auch stellte sich das Schmelzen nicht mit einemale ein, sondern die Substanz verflüssigte sich partiell schon unterhalb 59°. Ausserdem war die käufliche Säure nicht rein weiss, sondern gelblich; sie löste sich in Alkohol nicht farblos und zeigte sogar talgartigen Geruch.

---

<sup>1</sup> M. 1892, S. 320 und 1893, S. 81.

Für die Reinigung habe ich zuerst Heintz's Methode der fractionirten Fällung mittels Magnesiumacetat anzuwenden versucht, habe es aber dann vorgezogen die käufliche Säure einfach durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen, wobei ich ohne Schwierigkeit ein nach dem Trocknen über Schwefelsäure constant bei  $62^{\circ}$  schmelzendes Product erhielt, das schneeweiss war und sich in Alkohol ohne Färbung löste.

### Darstellung des palmitinsäuren Silbers.

Zu diesem Zweck wurde eine concentrirte alkoholische Lösung von Palmitinsäure ammoniakalisch gemacht und mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein Niederschlag aus, der einigemal mit warmem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurde. Die Silberbestimmungen bei drei verschiedenen Bereitungen ergaben folgende Werthe:

- I. 0·174 g Salz hinterliessen beim Glühen 0·043 Ag.
- II. 0·1995 g Salz hinterliessen beim Glühen 0·037 Ag.
- III. 0·213 g Salz hinterliessen beim Glühen 0·038 Ag.

In 100 Theilen:

|              | Gefunden |       |       | Berechnet für                            |
|--------------|----------|-------|-------|--|
|              | I        | II    | III   | $\text{AgC}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2$ |
| Ag . . . . . | 24·71    | 18·55 | 17·84 | 29·9                                     |

Offenbar bestanden sämmtliche analysirten Salze aus einem Gemenge von Palmitinsäure und palmitinsäuren Silber. Die Reinigung des rohen Silbersalzes erfolgte in der Weise, dass man dasselbe in einer Flasche mit überschüssigem Äther in der Schüttelmaschine schüttelte, dann abfiltrirte und einige Male mit Äther nachwusch. Der Rückstand, den der ätherische Auszug hinterliess, zeigte einen Schmelzpunkt von  $62^{\circ}$ , entsprach also der Palmitinsäure. Eine Reinigung mittelst des Soxhlet'schen Extractionsapparates ergab ähnliche Resultate, wie das obige Verfahren.

Das nach einem von diesen beiden Verfahren mittelst Äther von anhängender Palmitinsäure befreite Silbersalz der

Palmitinsäure ist amorph, weiss glänzend, leicht und schwärzt sich selbst nicht am Sonnenlichte.

Eine Silberbestimmung zeigte, dass das Salz rein war, indem sie folgenden Werth lieferte:

0·264 g Salz lieferten nach dem Glühen 0·078 g Ag.

|         | Gefunden | Berechnet |
|---------|----------|-----------|
| Ag..... | 29·56    | 29·90%    |

### Darstellung von Pentadecylalkohol.

20 g gut getrockneten, reinen palmitinsäuren Silbers wurden mit zerkleinerten Porzellanscherben und dann mit 7 g gepulverten und trockenen Jods innig vermengt. Das Gemenge kam in einen Kolben, der oben mit einem durchbohrten Pfropfen versehen war, in dessen Bohrung ein Glasrohr steckte, das mit zwei U-röhren verbunden war, von denen das erstere mit Schwefelsäure zur Aufhaltung der Feuchtigkeit, das zweite mit Barytwasser zur Beobachtung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung verbunden war und schliesslich durch ein langes Rohr in ein Becherglas tauchte, welches ebenfalls mit Barytwasser gefüllt war. Der Kolben wurde nun auf dem Ölbade bei 120° erhitzt. Es entwickelte sich gemäss der obigen Reaction CO<sub>2</sub>, welche durch die Trübung des Barytwassers nachgewiesen wurde. Man erhitzt nun solange, bis dieselbe nicht mehr zunimmt, bis also keine CO<sub>2</sub> mehr entweicht. Dies dauert circa 2<sup>h</sup>. Mehr als 20 g zu einem Versuche zu nehmen, erscheint nicht rathsam, da sonst die Ausbeute kleiner wird. Das Reactionsproduct wurde nun im Soxhlet'schen Apparate mehrere Stunden mit Äther extrahirt. Der entstandene palmitinsäure Pentadecyläther geht in den Äther über. Nach Verdunsten desselben wurde der Palmitinsäurepentadecylester nicht gereinigt, sondern mit überschüssigem alkoholischen Kali circa 40<sup>h</sup> am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht und dann in eine heisse Chlorcalciumlösung geschüttet. Vom entstandenen Niederschlage wurde abfiltrirt, der Niederschlag wurde auf Thonplatten getrocknet und im Extractionsapparate mit Äther extrahirt. Dieses Ätherextract wurde mit Thierkohle entfärbt und abfiltrirt. Der Äther

wurde davon abgedunstet und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach dem Erstarren wurde er gepulvert und über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Der so dargestellte Pentacedylalkohol erschien als gelbliche, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, die bei 43—44° schmolz. (Simonini gibt als Schmelzpunkt 45—46° an). Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·101 g lieferten 0·291 g CO<sub>2</sub> und 0·124 g H<sub>2</sub>O.

|             | Gefunden                          | Berechnet für<br>C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> OH |
|-------------|-----------------------------------|---|
| C . . . . . | 78·61 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 78·9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                    |
| H . . . . . | 13·66 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 14·03 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>                   |

#### Überführung in Pentadecylbromid.

Der Pentadecylalkohol wurde wiederholt mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach vollendeter Reaction mit lauwarmem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte, hierauf in Äther gelöst und noch einigemal mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Das so erhaltene Product stellte eine braune, ölige Flüssigkeit dar, welche in der Kälte erstarrt und dann bei 14—15° schmilzt. Eine Brombestimmung (nach Carius) ergab folgendes Resultat:

0·1885 g Substanz lieferten 0·1223 g Bromsilber.

|              | Gefunden | Berechnet |
|--------------|----------|-----------|
| Br . . . . . | 27·61    | 27·49     |

Das erhaltene Product war also Pentadecylbromid C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>Br.

#### Umwandlung des Pentadecylbromides in das Cyanid und in Palmitinsäure.

Das oben dargestellte Bromid wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssigem, reinen, festen Cyankalium versetzt und 48<sup>h</sup> am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde mit warmem Wasser behandelt, um das

überschüssige Cyankalium und entstandene Bromkalium zu entfernen. Die Reinigung des vermuthlich entstandenen Pentadecylcyanids, das übrigens schon früher von Krafft<sup>1</sup> und Stauer aus dem Amid der Palmitinsäure erhalten worden ist, wurde nicht ausgeführt, vielmehr wurde das Rohproduct behufs Umwandlung in Palmitinsäure mit 60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem Alkohol und Kaliumhydrat mehrere Tage am Rückflusskühler erhitzt. Nach vollendeter Operation wurde der Alkohol abgedunstet, die erwärmte wässrige Flüssigkeit mit HCl versetzt, die so abgeschiedene Fettsäure mit Wasser mehrmals ausgekocht, in Äther gelöst, mit Thierkohle entfärbt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute war aber spärlich. Es konnte daher nur der Schmelzpunkt bestimmt werden, der bei 62° gefunden wurde, was für Palmitinsäure stimmt. Zur Elementaranalyse mangelte es an Substanz.

#### Darstellung des Pentadecylacetats.

Der Pentadecylalkohol wurde mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre 20 Stunden bei 200° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit viel Wasser versetzt, wobei sich eine gelbliche, braune, ölartige Flüssigkeit ausschied, die noch längere Zeit mit Wasser digerirt, mit verdünnter Sodalösung, dann mit warmem Wasser gewaschen und durch Chlorcalcium entwässert wurde. Sie siedete im Vacuum von 70 *mm* bei 230°, wobei eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit übergieng, die in der Kälte zu einer wachsartigen, weissen Masse erstarrte, welche bei 10—11° schmolz.

Die Elementaranalyse machte erhebliche Schwierigkeiten, insofern in wiederholten Analysen für Kohlenstoff sowohl als für Wasserstoff Zahlen erhalten wurden, die weder mit der präsumtiven Formel, noch auch unter einander stimmten. Die Substanz scheint sonach besonders schwer verbrennlich zu sein, und deshalb habe ich auf Prof. Lieben's Rath zuletzt die Verbrennung in der Weise durchgeführt, dass ich für die Aufnahme der Substanz ein Glasröhrchen benützte, das mit zwei Erweiterungen, die durch ein enges Rohr communicirten,

<sup>1</sup> B. 15, S. 1728.

versehen war. In die hintere Erweiterung wurde etwas geschmolzenes Kaliumchlorat gebracht, das an das Glas angeschmolzen wurde; in die vordere wurde die Substanz in der üblichen Weise eingesaugt. Leider konnte wegen Mangel an Material nur eine Verbrennung in dieser Weise ausgeführt werden.

0·116 g Substanz lieferten 0·321 g CO<sub>2</sub> und 0·1245 g H<sub>2</sub>O.

|        | Gefunden | Berechnet für<br>CH <sub>3</sub> COOC <sub>15</sub> H <sub>31</sub> |
|--------|----------|---|
| C..... | 75·43    | 75·55   |
| H..... | 11·89    | 12·59   |

#### Darstellung der Pentadecansäure.

Die Oxydation des Alkohols wurde nach der Methode von Dumas und Stas<sup>1</sup> ausgeführt.<sup>2</sup> 2 g Alkohol wurden mit Kalikalk gemischt und in einem Rohre, das auf der einen Seite zugeschmolzen, auf der anderen mit einem durchbohrten Pfropfen versehen war, durch den ein rechtwinklig nach aufwärts gebogenes, zu einer Spitze angezogenes Glasröhrchen ging, im Kanonenofen erwärmt. Erst bei 245—250° begann Entwicklung von Wasserstoff, den man an der Spitze des Glasröhrchens auffangen und entzünden konnte. Doch brannte er nur kurze Zeit mit kaum sichtbarer Flamme. Nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub><sup>h</sup> hörte die Wasserstoffentwicklung gänzlich auf, so dass man die Reaction als beendet ansehen konnte. Über 250° wurde nicht erhitzt, weil sonst Zersetzung in Kohlensäure und Kohlenwasserstoff zu befürchten war. Das Reactionsproduct wurde dann mit Wasser versetzt und mit HCl übersättigt. Nach längerem Kochen schied sich eine geschmolzene Fettschicht an der Oberfläche ab, die nach dem Erkalten abgehoben, mit überschüssigem Barythydrat und Wasser eine Stunde gekocht,

<sup>1</sup> A. 35, S. 129.

<sup>2</sup> Zuerst wurden Vorversuche mit Äthal und Natronkalk ausgeführt. Ich erhitzte auf 240°, ohne Wasserstoff nachweisen zu können, und erst, nachdem ich anstatt Natronkalk Kalikalk anwendete, gelang der Versuch bei einer Temperatur von 250°. Darauf hat schon Hell bei seinen Versuchen mit dem Myricylalkohol (A. 223, S. 275) hingewiesen.

hierauf zur Trockne eingedampft und mit Äther im Soxhlet'schen Apparate extrahirt wurde, um den unangegriffenen Pentadecylalkohol zu entfernen. Das so dargestellte Barytsalz wurde mit HCl längere Zeit gekocht, die abgeschiedene Fettsäure in Äther gelöst, mit Thierkohle entfärbt, in Wasser mehrmals ausgekocht und der Äther abgedunstet. Es hinterblieb eine weisse, perlmutterglänzende krystallisirte Masse, die aus Benzol umkrystallisirt wurde und dann bei 50° schmolz. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

- I. 0·1765 g Säure lieferten 0·189 g H<sub>2</sub>O und 0·4777 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1655 g Substanz lieferten 0·1800 g H<sub>2</sub>O und 0·4465 g CO<sub>2</sub>.

|             | Gefunden |       | Berechnet für                                    |
|-------------|----------|-------|--|
|             | I        | II    | <u>C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub></u> |
| C . . . . . | 73·82    | 73·59 | 74·38  |
| H . . . . . | 11·9     | 12·08 | 12·39  |

Es lag also Pentadecansäure vor. Um die Identität noch sicherer constatiren zu können, wurde das Silbersalz auf dieselbe Weise dargestellt, wie oben das palmitinsäure Silber. Es erschien als amorphes, weisses Pulver, das bei der Elementaranalyse folgende Werthe lieferte:

- 0·362 g Substanz lieferten 0·256 g H<sub>2</sub>O; 0·678 g CO<sub>2</sub> und 0·1115 g Ag.

|              | Gefunden | Berechnet für                                      |
|--------------|----------|--|
|              |          | <u>C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>AgO<sub>2</sub></u> |
| C . . . . .  | 51·10    | 51·57  |
| H . . . . .  | 7·9      | 8·31   |
| Ag . . . . . | 30·80    | 30·95  |

Das Salz wurde nun nach dem Kachlerischen<sup>1</sup> Verfahren im Vacuum trocken destillirt und zu diesem Zweck auf einem Schiffchen in ein einerseits zugeschmolzenes Glasrohr eingeführt, das andererseits mit einer Luftpumpe verbunden wurde. Ich erhitzte zuerst mit einer schwachen, dann mit zwei

<sup>1</sup> M. 1891, S. 338.

leuchtenden Gasflammen und beobachtete, wie sich unter Gasentwicklung ein bald erstarrendes Destillat in Tröpfchen an die Wand der Röhre ansetzte. Der Rückstand wurde zur Silberbestimmung verwendet.

0·3075 g Substanz lieferten in dieser Weise 0·0950 g Ag.

|              | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{14}H_{26}COOAg$ |
|--------------|----------|--------------------------------------|
| Ag . . . . . | 30·89    | 30·95                                |

Der Schmelzpunkt der destillirten Säure lag bei 50°.

Die aus dem Pentadecylalkohol dargestellte Säure dürfte mit der von Krafft<sup>1</sup> aus Methylpentadecylketon  $C_{15}H_{31}COCH_3$  dargestellten Pentadecylsäure identisch sein, da Krafft auch von der Palmitinsäure ausging, um das Keton darzustellen, und den Schmelzpunkt seiner Säure bei 51° angibt, während ich dafür 50° fand.

Zum Schlusse drängt es mich, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Professor Dr. Ad. Lieben, sowie dem Herrn Dr. K. Natterer für ihre freundliche Unterstützung mit Rath und That den wärmsten Dank auszusprechen.

---

<sup>1</sup> B. 12, 1671.