

# Über die Synthese einiger Octadecylalkohole mit verzweigter Kette

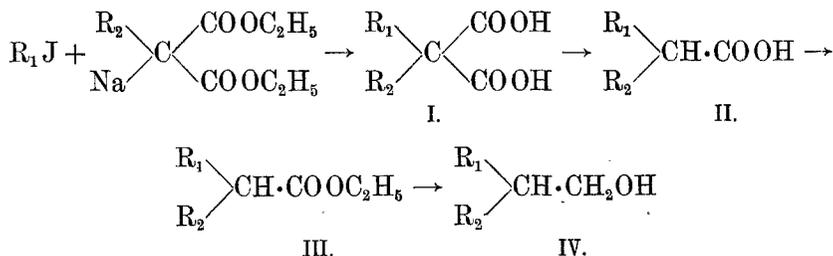
Von

OTTO BRUNNER und GERTRUD WIEDEMANN

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien

(Eingelangt am 22. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Gelegentlich unserer Untersuchungen waren wir vor die Aufgabe gestellt, primäre Octadecylalkohole mit verzweigter Kette für Vergleichszwecke darzustellen. Alkohole dieser Art sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben; im folgenden seien daher die Synthesen einiger Octadecylalkohole mit Verzweigung der Kette in  $\alpha$ -Stellung kurz geschildert. Ihre Darstellung gelang leicht und in einfacher Weise durch Aufbau der entsprechenden Säuren nach dem Malonesterverfahren, Veresterung derselben und Reduktion der Ester nach BLEYBERG und ULRICH<sup>1</sup>, also gemäß folgendem Schema:



Auf diese Weise wurden von uns der  $\alpha$ -Äthylhexadecylalkohol (Formel IV,  $\text{R}_1 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ), der  $\alpha$ -Butyl-tetradecylalkohol (IV,  $\text{R}_1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$ ), der  $\alpha$ -Hexyl-dodecylalkohol (IV,  $\text{R}_1 = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ) und schließlich der  $\alpha$ -Octyl-decylalkohol (IV,  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) dargestellt.

Alle diese Alkohole stellten bei Zimmertemperatur dickflüssige Öle vor; auch die durch Umsetzung mit Phenylisocyanat aus ihnen erhaltenen Phenylcarbaminsäureester bildeten Öle, welche nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Um sie daher in charakteristische Derivate überzuführen, setzten wir die Alkohole mit 4'-Chlor-diphenyl-(4)-isocyanat um. Die so gewonnenen 4'-Chlor-diphenyl-(4)-carbaminsäureester bildeten sämtlich

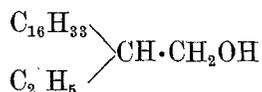
<sup>1</sup> BLEYBERG und ULRICH, Ber. dtsh. chem. Ges. **64** (1931) 2505.

schön kristallisierende feine weiße Nadeln, deren Fp. aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen sind.

	$\alpha$ -Äthyl- hexadecyl	$\alpha$ -Butyl- tetradecyl	$\alpha$ -Hexyl- dodecyl	$\alpha$ -Octyl- decyl	<i>n</i> -Octa- decyl
Alkohol (Fp.)	15°	1°	-7.5°	-8°	59°
Phenylurethan (Fp.)	Öl	Öl	Öl	Öl	78—79°
4'-Chlor-diphenylcarb- aminsäureester (Fp.)	106°	103°	78°	97°	128°
Säure (Kp.)	215—220° (10 mm)	214—219° (10 mm)	218—222° (13 mm)	212—218° (13 mm)	
Äthylester d. Säure (Kp.)	198—203° (12 mm)	189—192° (10 mm)	195—198° (12 mm)	195—197° (12 mm)	
Säureamid (Fp.)	112°	110°	111°	123°	

### Experimenteller Teil.

$\alpha$ -Äthyl-hexadecylalkohol.



0.7 g Natrium wurden in absolutem Toluol zerstäubt und nach Hinzufügen von 5.8 g Äthyl-malonsäurediäthylester einige Tage stehen gelassen. Dann wurden 10 g Myristyljodid zugegeben und mehrere Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Der durch Zersetzen mit Wasser und Ausäthern erhaltene  $\alpha$ -Äthyl-tetradecyl-malonsäurediäthylester ging bei 14 mm Druck zwischen 132—136° als dickflüssiges Öl über. Ausbeute: 8.8 g, d. i. 75 % der Theorie.

Der so gewonnene Malonester wurde nun durch mehrstündiges Kochen mit 10 % iger alkoholischer Kalilauge verseift und aus der so erhaltenen Malonsäure durch Erhitzen im Ölbad auf 180—200° Kohlendioxyd abgespalten. Die  $\alpha$ -Äthyl-palmitinsäure ging in Übereinstimmung mit den Angaben von STANLEY und ADAMS<sup>2</sup> sowie von CHARGAFF<sup>3</sup> unter 10 mm Druck bei 215—220° über. Die Ausbeute betrug 5 g, d. i. 80 % der Theorie.

<sup>2</sup> STANLEY, JAY, ADAMS, J. chem. Soc. London 51 (1929) 1261.

<sup>3</sup> CHARGAFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 745.

Die Säure wurde nun durch Erhitzen mit Äthylalkohol und Salzsäuregas in ihren Äthylester übergeführt. Dieser bildete ein dickflüssiges Öl, welches unter 12 mm Druck bei 198—203° destillierte. Ausbeute: 5 g, d. i. 95 % der Theorie.

Zur Darstellung des *Amides* wurden 0·3 g Ester mit einigen Kubikzentimetern konzentriertem Ammoniak im Einschlußrohr während sechs Stunden auf 180° erhitzt. Das abgeschiedene kristallinische Produkt wurde abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Es bildete schöne weiße Kristalle und schmolz bei 111—112°.

2·586 mg Substanz gaben 3·126 mg H<sub>2</sub>O und 7·267 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON: 13·17 % H, 76·24 % C.

Gef.: 13·53 % H, 76·64 % C.

6 g Natriumdraht wurden mit Benzin (Kp. 60—70°) überschichtet, der α-Äthyl-palmitinsäureester zugegeben und unter Erhitzen im Ölbad allmählich 30 g Butylalkohol zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde noch absoluter Äthylalkohol bis zur vollständigen Lösung zugesetzt, eine Stunde gekocht und nach dem Versetzen mit Wasser die abgehobene Benzinschicht zur Entfernung der Seifen mit warmem Wasser gründlich ausgewaschen. Schließlich wurde die Benzinschicht über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der hierbei zurückbleibende Rückstand wurde bei einer Badtemperatur von 100—110° im Hochvakuum im Röhrchen destilliert, wobei der Alkohol als farbloses, viskoses Öl überging. Die Ausbeute betrug 2·5 g, d. i. 70 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Alkohols lag bei 15°.

2·780 mg Substanz gaben 3·533 mg H<sub>2</sub>O und 8·131 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O: 14·17 % H, 79·91 % C.

Gef.: 14·22 % H, 79·99 % C.

Bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat gab der Alkohol ein Urethan, welches ölig war und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Daher wurden zur Darstellung eines näher zu charakterisierenden Derivates 0·5 g Alkohol mit der äquivalenten Menge 4'-Chlor-diphenyl-(4)-isocyanat in absolut-benzolischer Lösung zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb der 4'-Chlor-diphenyl-carbaminsäure-α-äthyl-hexadecylester in kleinen weißen Nadeln, welche aus Azeton und aus Petroläther umgelöst wurden. Sie schmolzen bei 105—106°.

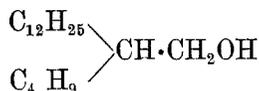
3'130 mg Substanz gaben 2'603 mg H<sub>2</sub>O und 8'506 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>NCl: 9'28% H, 74'43% C.

Gef.: 9'31% H, 74'12% C.

Die Darstellung der übrigen Alkohole wurde in vollkommen analoger Weise vorgenommen. Es seien daher im folgenden nur die physikalischen Daten und Analysenergebnisse kurz angeführt.

*α*-Butyl-tetradecylalkohol.



*Butyl-dodecyl-malonsäurediäthylester*: aus 20 g Butylmalonsäurediäthylester und 15 g Dodecyljodid. Kp.<sub>1 mm</sub>: 224—226°. Ausbeute 13'5 g, d. i. 70% der Theorie.

*α-Butyl-myristinsäure*<sup>4</sup>: Kp.<sub>10 mm</sub>: 214—219°. Ausbeute 7'3 g (77% der Theorie). Äthylester: Kp.<sub>10 mm</sub>: 189—192°.

*α-Butyl-myristinsäureamid*: aus Alkohol Fp. 109—110°.

2'078 mg Substanz gaben 2'342 mg H<sub>2</sub>O und 5'834 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON: 13'17% H, 76'24% C.

Gef.: 12'61% H, 76'57% C.

*α-Butyl-tetradecylalkohol*: siedet im Hochvakuum bei 125—130°.

Dickflüssiges Öl, welches zum Erstarren gebracht bei +1° schmolz.

2'163 mg Substanz gaben 2'684 mg H<sub>2</sub>O und 6'327 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O: 14'17% H, 79'91% C.

Gef.: 13'89% H, 79'78% C.

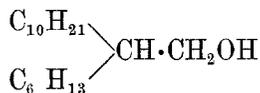
*4'-Chlor-diphenyl-carbaminsäure-α-butyl-tetradecylester*: feine weiße Nadeln aus Petroläther und aus Azeton, welche bei 102—103° schmolzen.

2'654 mg Substanz gaben 2'294 mg H<sub>2</sub>O und 7'255 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>NCl: 9'28% H, 74'43% C.

Gef.: 9'67% H, 74'55% C.

*α*-Hexyl-dodecylalkohol.



*Hexyl-decylmalonsäurediäthylester*: aus 19'2 g Hexylmalonester und 20 g Decyljodid. Kp.<sub>1.2 mm</sub>: 222—225°. Ausbeute 20 g, d. i. 70% der Theorie.

*α-Hexyl-laurinsäure*<sup>4</sup>: Kp.<sub>13 mm</sub>: 218—222°. Äthylester: Kp.<sub>12 mm</sub>: 195—198°.

<sup>4</sup> Vgl. STANLEY, JAY, ADAMS, loc. cit.

*Amid*: aus Alkohol weiße Kristalle vom Fp. 110—111°.

3'309 mg Substanz gaben 3'787 mg H<sub>2</sub>O und 9'225 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON: 13'17% H, 76'24% C.

Gef.: 12'81% H, 76'03% C.

*α-Hexyl-dodecylalkohol*: destilliert im Röhrchen im Hochvakuum der Quecksilberdampfpumpe bei 120°. Erstarrungspunkt —7'5°.

3'460 mg Substanz gaben 4'432 mg H<sub>2</sub>O und 10'132 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O: 14'17% H, 79'91% C.

Gef.: 14'33% H, 79'86% C.

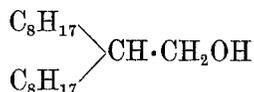
*4'-Chlor-diphenyl-carbaminsäure-α-hexyl-dodecylester*: Feine weiße Nadeln aus Petroläther und aus Azeton, welche bei 77—78° schmolzen.

3'366 mg Substanz gaben 2'895 mg H<sub>2</sub>O und 9'205 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>NCl: 9'28% H, 74'43% C.

Gef.: 9'62% H, 74'58% C.

*α-Octyl-decylalkohol*.



*Diocetyl-malonsäurediäthylester*: aus 9'2 g Octylmalonester und 8'4 g Octyljodid. Ausbeute: 7'5 g (60% der Theorie). Kp.<sub>15mm</sub>: 220—225°.

*α-Octyl-caprinsäure*<sup>4</sup>: Kp.<sub>13mm</sub>: 212—218°. Äthylester: Kp.<sub>12mm</sub>: 195—197°.

*Amid*: weiße filzige Nadeln aus Alkohol, welche bei 122'5 bis 123'5° schmolzen.

2'427 mg Substanz gaben 2'791 mg H<sub>2</sub>O und 6'786 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>ON: 13'17% H, 76'24% C.

Gef.: 12'87% H, 76'26% C.

*α-Octyl-decylalkohol*: destilliert im Hochvakuum bei 110—120° und erstarrt bei —8°.

4'092 mg Substanz gaben 5'183 mg H<sub>2</sub>O und 11'983 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O: 14'17% H, 79'91% C.

Gef.: 14'17% H, 79'87% C.

*4'-Chlor-diphenyl-carbaminsäure-α-octyl-decylester*: Feine weiße Nadeln aus Azeton und Petroläther: Fp. 96°.

2'632 mg Substanz gaben 2'263 mg H<sub>2</sub>O und 7'208 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>NCl: 9'28% H, 74'43% C.

Gef.: 9'62% H, 74'69% C.