

A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. Verlag J. Springer, Berlin 1925.

A. Grün und J. Janko, Zur Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten Säuren. Öl- u. Fettind. 41, 553, 572 [1921].

A. Grün und F. Wittka, Über die oxydative Aufspaltung ungesättigter Säuren. Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze 32, 257 [1925].

R. O. Herzog und W. Janke, Über den physikalischen Aufbau einiger hochmolekularer organischer Verbindungen. B. 53, 2162 [1920].

W. Herzog, Zur Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution chemischer Verbindungen. Österr. Ch. Ztg. 38, 143 [1925].

K. Heß, Über die Konstitution der Cellulose I. Z. Elektroch. 26, 232 [1920].

K. Heß, W. Weltzien und E. Meßmer, Über Cellulose. Ann. 435, 1 [1924].

P. Hirsch, Neue Möglichkeiten der Acidimetrie, besonders zur Anwendung auf Eiweißkörper und deren Spaltprodukte. Bioch. Z. 147, 433 [1924].

D. Holde und A. Gorgas, Über Additionsprodukte von Jodmonobromid und unterjodiger Säure an ungesättigte Körper. B. 58, 1071 [1925]; 59, 113 [1926].

D. Holde und M. Selim, Zur Kenntnis der Thalliumsalze höherer aliphatischer Fettsäuren. B. 58, 523 [1924].

D. Holde, M. Selim und W. Bleyberg, Über die Trennung von festen, gesättigten und flüssigen Fettsäuren. Öl- u. Fettind. 44, 277, 298 [1924].

D. Holde und K. Rietz, Zur Kenntnis der Elaidinsäure und ihres Anhydrides. B. 57, 103 [1924].

H. P. Kaufmann, Das freie Rhodan und seine Anwendung in der Maßanalyse. Eine neue Kennzahl der Fette. Archiv d. Pharmazie 263, 675 [1925].

S. Knudsen, Über die Messung der Wasserstoffionkonzentration des Käses mittels der Chinhydronelektrode. Z. Unters. d. Nahrungsm. 50, 300 [1925].

E. Loewy, Erfahrungen mit dem Bezssonoffschen Reagenz auf Vitamin C. Münchner Md. Wochenschr. 72, 1780 [1925].

H. Lüers und W. Ostwald, Beiträge zur Kolloidchemie des Brotes. Koll.-Ztschr. 25, 26, 82, 177, 230 [1919]; 26, 66 [1920]; 27, 34 [1921].

H. Lüers und M. Schwarz, Über die Beziehung der Viskosität zur Backfähigkeit der Mehle. Z. Unters. d. Nahrungsm. 49, 75 [1925].

W. Meigen und A. Neuberger, Über die Trennung der flüssigen und festen Fettsäuren. Chemische Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse und Harze 29, 337 [1922].

Th. Merl und K. Schmorl, Beiträge zur Chemie des Weizens. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 1, 113 [1924].

A. Mittasch, Bemerkungen zur Katalyse. B. 59, 13 [1926].

K. Moß, Mehlfett und Kleber. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 1, 37 [1924]. — Technisches über das Humphries-Verfahren. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 2, 103 [1925].

Th. Paul, Physikalische Chemie der Lebensmittel: VI. Physikalisch-chemische Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung. Z. Elektroch. 28, 435 [1922].

Th. Paul, Die Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren, insbesondere der Weinsäure. Z. physikal. Ch. 110, 417 [1924].

P. Pfeiffer, Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide. Z. ang. Ch. 36, 137 [1923].

H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl., Verlag Jul. Springer, Berlin 1923.

H. Pringsheim, Über die Konstitution der Stärke, des Glykogens und der Flechtenstärke. B. 57, 1581 [1924].

H. Pringsheim, Über die Chemie komplexer Naturstoffe. Die Naturwissenschaften 13, 1084 [1925].

H. J. Pritsker, Zur Kryoskopie und Refraktometrie der Milch. Z. Unters. d. Nahrungsm. 34, 69 [1917].

M. Rubner, Unser Brotgetreide in physiologischer und volkswirtschaftlicher Hinsicht. Die Naturwissenschaften 13, 645 [1925].

W. Samec, Studien über Pflanzenkolloide XV. Kolloidchem. Beihefte 19, 203 [1924].

K. Schmorl, Das Problem „Backfähigkeit“ in Praxis und Wissenschaft. Z. f. d. ges. Mühlenwesen 2, 98 [1925].

E. Stiasny, Über einige Probleme der gerberei-chemischen Forschung. Collegium 1920, 255.

R. Strohecker, Die Bedeutung der spezifischen Leitfähigkeit für die Beurteilung der Milch. Z. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 49, 342 [1925].

K. Täufel, Studien über die Beziehungen zwischen dem chemischen Aufbau und dem Geschmack süß schmeckender Stoffe. Bioch. Ztschr. 165, 96 [1925].

K. Täufel und J. Naton, Über die Hydrolyse des o-Benzoesäuresulfinids (Saccharin). Z. ang. Ch. 39, 224 [1926].

A. W. Thomas und Chai-Lan Yu, The determination of the mixture of arachid and lignoceric acids in peanut oil by means of magnesium soaps. J. of Americ. Chem. Soc. 45, 113, 129 [1923].

J. Tillmans und A. Alt, Über den Gehalt der wichtigsten Proteinarten der Lebensmittel an Tryptophan und ein neues Verfahren der Tryptophanbestimmung. Bioch. Ztschr. 164, 135 [1925].

J. Tillmans und W. Luckenbach, Ein neues Verfahren zum Nachweis neutralisierter Milch. Z. Unters. d. Nahrungsm. 50, 103 [1925].

W. Tomow, Die Elaidinreaktion und ihre Anwendung bei der Isolierung gemischter Glyceride im Olivenöl. Diss. (Techn. Hochschule) München, 1914.

N. Troensegaard, Nachweis von Pyrrolkörpern in den Proteinstoffen. Z. physiol. Ch. 112, 86 [1920].

N. Troensegaard, Untersuchungen über die Zusammensetzung der Proteinstoffe. Z. physiol. Ch. 127, 137 [1923].

A. Tschirch und A. Barben, Über das Ranzigwerden der Fette. Schweizer. Apotheker-Ztg. 62, Nr. 20, 21 [1924].

E. Twitschel, Die Fällung fester Fettsäuren mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung. J. Ind. and Eng. Chem. 13, 806 [1921].

P. Walden, Über das Verhalten der Ricinolsäurederivate bei höheren Temperaturen und bei der Hydrierung. Z. ang. Ch. 38, 811 [1925].

W. Windisch und P. Kolbach, Die Wasserstoffionkonzentration in der Brauerei. Wochenschr. f. Brauerei 38, 275 [1921].

[A. 10.]

## Beiträge zur Synthese der Wachse.

VON AD. GRÜN, ERNST ULBRICH und FRANZ KRCZIL\*).

Aus den Laboratorien I und IV der Firma Georg Schicht A.-G. in Aussig a. d. E.

(Eingeg. 28. Dez. 1925.)

Die Synthese der Wachse oder richtiger der Bestandteile von Wachsen, die ja größtenteils Gemische aus Verbindungen verschiedener Klassen sind, ist verhältnismäßig wenig entwickelt. Es wurden zwar schon Vertreter einer jeden Verbindungsklasse dargestellt: hochmolekulare Alkohole, Säuren, Ester und Kohlenwasserstoffe, aber in Ermangelung systematischer Bearbeitung des Gebietes gibt es noch sehr viel Lücken. Insbesondere fehlt es aber bisher an Methoden, die sich auch zur Ausführung im größeren Stil eignen und die gewerbliche Erzeugung technisch wichtiger Wachsorten ermöglichen oder wenigstens die von Substanzgemischen gleicher Beschaffenheit und Verwendbarkeit. Unsere einschlägigen

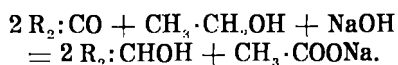
\*) Das Verfahren zur technischen Darstellung der sekundären Wachsalkohole, sowie deren Überführung in Paraffine und Olefine wurde in Gemeinschaft mit Dr. Ulbrich in den Jahren 1913–14 an Beispielen von Verbindungen der C<sub>35</sub>-Reihe ausgearbeitet; Dr. Krczil hat diese Methoden später — 1922 — auf die niederen Homologen übertragen, die Verbindungen genauer charakterisiert und eine größere Zahl Wachsester synthetisiert. Verschiedene Kontrollversuche und die Umlagerungen der Olefine in die allo-isomeren Formen hat Hr. W. Czerny ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine ausgezeichnete Mithilfe danken möchte.

A. G.

Vorarbeiten, über die wir im Folgenden berichten wollen, erstrecken sich auf die rationelle Darstellung von Wachsalkoholen und zwar der bisher zu wenig beachteten sekundären Alkohole und die Ausarbeitung einfachster Methoden zur Veresterung derselben, wie zu ihrer Überführung in die entsprechenden Paraffine und in die noch nicht beschriebenen Olefine.

Für die praktische Darstellung der hochmolekularen sekundären Alkohole war es naheliegend, in bekannter Weise von den Fettsäuren auszugehen, diese zu ketonisieren und die Ketone zu reduzieren. Von den zahlreichen Methoden zur Ketonisierung der Fettsäuren war für unsere Zwecke nur die von Easterfield und Taylor<sup>1)</sup> anwendbar: Erhitzen der Säuren mit der äquimolekularen Menge Eisen auf 360°. Allerdings erhält man auch so im Höchsfalle nur 80% mit Kohlenwasserstoffen vermengtes Keton. Wir trachteten deshalb vor allem, dieses sonst sehr zweckmäßige Verfahren noch auszugestalten. Es ergab sich, daß die Ketonisierung einerseits rein katalytisch, nur bei Gegenwart kleinster Mengen gewisser Eisensorten durchgeführt werden kann — selbst bloßes Erhitzen in eisernen Gefäßen kann schon genügen — andererseits gelang es, die Reaktion bei wesentlich niedrigeren Temperaturen, je nach dem Molekulargewicht der Säure bei höchstens 300°, quantitativ auszuführen<sup>2)</sup>.

Zur Reduktion der Ketone im großen Maßstabe erschienen die bekannten kostspieligen Methoden, bei welchen metallisches Natrium oder Amalgam und Alkohole verwendet werden, von vornherein nicht geeignet. Auch die katalytische Hydrierung, die wir selbstverständlich anwendeten, erfüllte nicht die Erwartungen. Die Hydrierung der Carbonylgruppe verläuft, wenigstens bei den hochmolekularen Ketonen, viel weniger glatt als die der Doppelbindung: unter milden Reaktionsbedingungen zu träge, geht sie unter schärferen zu weit und ergibt Gemische von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Auch das „Abfangen“ der Alkohole im Entstehungszustande durch Zusatz von Säuren, die eine Veresterung herbeiführen sollen, nützt nur wenig. Nach Überwindung einiger Schwierigkeiten gelang es nun, ein ebenso einfaches als billiges Reduktionsverfahren auszuarbeiten. Wir fanden, daß es zur alkalischen Reduktion der Ketone nicht nötig ist, sie wie üblich in viel Alkohol oder gar in Amylalkohol zu lösen und metallisches Natrium zu verwenden. Schon die berechneten Mengen Äthylalkohol und wässriger, natürlich höchstkonzentrierter Lauge bewirken eine beträchtliche Reduktion im Sinne der Gleichung:

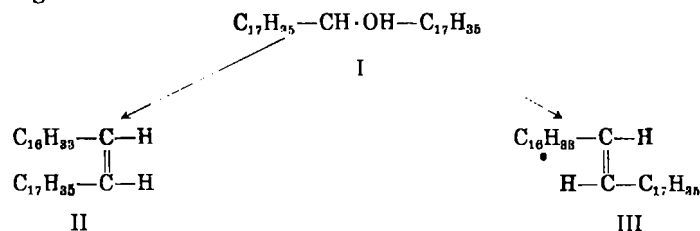


Erhöht man den Alkoholzusatz ungefähr auf das Doppelte der äquimolekularen Menge — etwa einem Fünftel vom Gewicht des Ketons entsprechend — so geht die Reaktion bei genügend hoher Temperatur beinahe quantitativ vonstatten<sup>3)</sup>.

Unter den Kohlenwasserstoffen der Wachse finden sich auch hochmolekulare Olefine. Z. B. zeigen die Kohlenwasserstoffe der Bienenwaxse Jodzahlen um 20 und darüber. Zur Darstellung solcher Olefine gingen wir natürlich von den sekundären Alkoholen aus. Man kann diese in bekannter Weise in Olefine überführen, so durch destruktive Destillation ihrer Ester, durch wasserabspaltende Mittel, oder indem man erst das Hydroxyl

durch Halogen ersetzt und dann Halogenwasserstoff abspaltet. Die Methoden sind aber umständlich, kostspielig und geben zudem unreine Olefine, die von ihren Beimengungen — im ersten Falle Krackprodukte, im anderen Halogenderivate — nur schwer befreit werden können. Dagegen gelang es uns, die Abspaltung von Wasser aus den Alkoholen höchst einfach, durch bloßes Erhitzen mit 1%  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure auf 200° quantitativ durchzuführen<sup>4)</sup>. Die Reaktion ermöglicht auch eine technische Erzeugung der (bisher noch nicht beschriebenen) Olefine, die allenfalls als Zwischenprodukte für die Darstellung von Wachsglykolen Bedeutung erlangen können.

Besonders zu erwähnen ist die Bildung je zweier isomerer Olefine, die sich voneinander durch ihre Schmelzpunkte bzw. durch ihre Konsistenz unterscheiden. Nachdem wir in allen Fällen von sekundären Alkoholen ausgingen, die symmetrisch konstituiert sind, d. h. deren Hydroxylgruppe in der Mitte der Kohlenstoffkette sitzt, so können die beiden nebeneinander entstehenden Olefine nicht strukturisomer sein. Ob z. B. das Hydroxyl des Pentatriakontanol-18 (Formel I) mit einem Wasserstoff der einen oder der anderen von beiden benachbarten Methylengruppen austritt, es kann sich immer nur Pentatriakonten-(17) bilden. Von dieser Verbindung müssen aber zwei allo-isomere Modifikationen bestehen, eine cis-Form (II) und eine trans-Form (III). Ohne Zweifel entsprechen die von uns gefundenen Isomeren diesen Formeln und zwar, nach Analogieschlüssen aus neueren Arbeiten über Konfigurationsbestimmungen, vielleicht die höherschmelzende Verbindung der cis-Formel, die niedrigerschmelzende der trans-Formel:



Auch bei der Darstellung von Hentriakonten-(15) und von Heptakosen-(13) entstanden je zwei Isomere; bei der von Trikosen-(11) erhielten wir zuerst nur eine flüssige Substanz, aber es ergab sich, daß auch diese ein Gemisch von zwei Isomeren ist, deren Schmelzpunkte ziemlich tief, unter 20° bzw. unter 0° liegen.

Den Beweis für das Vorliegen alloisomerer Formen erbrachten wir beim Heptakosen, indem wir dessen niedriger-schmelzende Modifikation mittels salpetriger Säure in statu nascendi in die höherschmelzende Verbindung umlagerten. Was die Konstitution der Olefine anbelangt, so war ein Nachweis des Ortes der Lückenbindung im Grunde nicht nötig, weil er sich aus der Darstellung ergibt. Zur Sicherheit haben wir aber Heptakosen-(13) und Trikosen-(11) oxydativ aufgespalten und wir erhielten in beiden Fällen das erwartete Säurengemisch: Tridecan- und Tetradecansäure bzw. Undecan- und Dodecansäure.

Zur Überführung der Ketone aus höheren Fettsäuren in Paraffine liegen bereits verschiedene Methoden vor. Die ältere von Krafft<sup>5)</sup>: Substitution des Carbonylsauerstoffs mittels Phosphorpentachlorid durch Chlor und

<sup>1)</sup> Soc. 99, 2297 [1911].

<sup>2)</sup> G. Schicht A.-G. und Dr. Ad. Grün, D. R. P. 295 657. Prior. vom 20. 9. 1913 und Zusatz D. R. P. 296 677.

<sup>3)</sup> G. Schicht A.-G., D. R. P. 327 510, Prior. vom 12. 4. 1915.

<sup>4)</sup> Nachträglich fanden wir, daß die Abspaltung von Wasser aus Alkoholen schon in analoger Weise durch Erhitzen mit (allerdings größeren Mengen) p-Toluolsulfonsäure ausgeführt worden war. Wuyts, Bull. Soc. Chim. Belg. 26, 304 [1912]. Wir haben übrigens die Methoden später auch auf Oxyssäuren-ester angewendet und sie bereits B. 53, 993 [1920] erwähnt.

<sup>5)</sup> B. 15, 1700 [1882].

Reduktion des Zwischenproduktes mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, dann die einfachere Methode von Clemmensen<sup>6)</sup>: Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. Nachdem wir aber sehr große Mengen reinen Kohlenwasserstoff beschaffen mußten, haben wir selbstverständlich auch die katalytische Hydrierung eines Ketons und zwar des Pentatriakontanons versucht, die sich — ebenso selbstverständlich — ausführen ließ. Allerdings geht die Hydrierung der Carbonylgruppe, wie schon oben erwähnt, nicht so spielend leicht von statten, wie die einer Lückenbindung. Wir mußten mitunter zweimal, auch dreimal hydrieren, um absolut reine Präparate zu erhalten. Trotzdem ist die Hydrierung, die das Arbeiten in jedem Maßstab gestattet, jeder älteren Methode weit überlegen. Leichter erfolgte übrigens die Hydrierung des Pentatriakontans und auch aus dem Pentatriakantanol ließ sich die Hydroxylgruppe leicht „wegreduzieren“. Alle vier Methoden gaben identische Produkte. — Die Möglichkeit einer einfachen und billigen Erzeugung höchstmolekularer Kohlenwasserstoffe ist vom technischen Standpunkt nicht ganz ohne Belang. Für uns war aber die Beschaffung eines Materials wie des reinen Pentatriakontans in beliebigen Mengen zunächst in anderer Beziehung wichtig: als Vorbedingung für unsere systematischen Untersuchungen über die Oxydation eines reinen Paraffins mittels Luft-sauerstoff und für ebenfalls ziemlich ausgedehnte Versuche über die Krackung, die beide große Mengen Ausgangsmaterial erforderten<sup>7)</sup>.

Über die Darstellung der Wachsester, siehe experimenteller Teil.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Darstellung der Ketone.

Die Ketonisierung der niederen Fettsäuren in dampfförmigem Zustand wird bekanntlich durch eine ganze Reihe von Kontaktstoffen befördert. Zur Beschleunigung der Ketonisierung höherer Fettsäuren sind aber die gleichen Substanzen nicht geeignet, sofern man, um eine Krackung zu verhindern, die Reaktionstemperatur genügend weit unter dem Siedepunkt der Säure hält. Z. B. wurden durch sechsstündiges Erhitzen von Stearinsäure auf 300° in Gegenwart von Kieselsäure, Titandioxyd, Thoriumoxyd, Oxyden von Kupfer, Zink, u. a. m. nicht mehr als 6—7% Keton erhalten; Cadmiumoxyd gab 13%, die Oxyde von Eisen, Aluminium und Mangan, auf Kieselgur niedergeschlagen, gaben 17—24% Keton. Auch durch Temperatursteigerungen auf 340—360° konnten wir, solange die Versuche unter Rühren in Glasgefäßen ausgeführt wurden, die Ausbeuten nicht wesentlich über 30% erhöhen. Dagegen erhielten wir durch Erhitzen der Stearinsäure in einem eisernen Rührwerk ohne irgendwelchen Zusatz schon nach vier Stunden fast 91% Keton, beim weiteren Erhitzen eine quantitative Ausbeute. Die heiße Gefäßwand erwies sich somit als der beste Katalysator. Es ist aber vorteilhaft, zur Schonung der Gefäße ein wenig Eisen zuzusetzen, wobei sich gewisse technische Eisensorten besser bewähren als das reine Metall. Beim Verarbeiten kleinerer Mengen ist die Ketonisierung der Stearinsäure bei 300° schon in drei Stunden beendet, Palmitinsäure reagiert in dieser Zeit schon bei 295° quantitativ, Myristinsäure bei 285°, Laurinsäure gegen 270°. Die Rohprodukte wurden filtriert, in alko-

holischer Lösung durch frisch ausgeglühte Tierkohle entfärbt und kristallisieren gelassen. Die reinen Ketone bilden weiße, silberglänzende Kristallblätter, die folgende Schmelzpunkte zeigen:

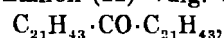
Pentatriakontanon-(18) vulg. Stearon: Schmelzp. 88,5° (korr.), übereinstimmend mit dem von Krafft<sup>8)</sup> angegebenen Schmelzp. 88,4°. Für das Oxim wird von Kipping<sup>9)</sup> der Schmelzp. 59° angegeben, wir fanden 66—67°.

Hentriakontanon-(16) vulg. Palmiton: Schmelzp. 83° (korr.); nach Krafft (a. a. O.) 82,8°, nach Kipping (a. a. O.): 82—83°.

Heptakontanon-(14) vulg. Myriston: Schmelzp. 76,5° (korr.), übereinstimmend mit der Angabe von Krafft (a. a. O.): 76,3°.

Trikontanon-(12) vulg. Lauron: Schmelzp. 70,3° (korr.). Krafft gibt a. a. O. 69° an.

Das Tritetrakontanon-(22) vulg. Behenon,



wurde bisher noch nicht beschrieben. Wir erhielten es durch Ketonisieren der Behensäure in Form mattweißer undeutlicher Kriställchen, die sich in allen organischen Solventien schwer lösen und bei 92° schmelzen.

#### 2. Darstellung der sekundären Wachsalkohole.

Wie schon oben erwähnt, besteht unser Verfahren in der Einwirkung von Alkohol und Lauge auf die Ketone, wobei diese reduziert werden und die berechnete Menge Alkohol in Acetat übergeht. Aus vielen Versuchsreihen ergaben sich als die günstigsten Reaktionsbedingungen: Verwendung von Keton und Äthylalkohol im molekularen Verhältnis von ungefähr 1:2, Verwendung der berechneten Menge Natriumhydroxyd ( $\frac{1}{2}$  Mol), gelöst in der höchstens gleichen Menge Wasser (ungefähr 1,1 Mole), Temperatur etwa 300°, Einwirkungsdauer 6—8 Stunden. Ein Mehr an Alkohol, bis zum Doppelten der angegebenen Menge, bewirkt keine Erhöhung der Ausbeute, bei noch größeren Überschüssen geht sie sogar zurück. Ebenso haben Vermehrung der Wassermenge und Vermehrung oder Verminderung des Alkalizusatzes eine Verschlechterung der Ausbeute zur Folge.

Zur Ausführung der Reaktion wird das geschmolzene Keton mit der Lauge emulgiert, der Alkohol zugemischt und die Masse in einen Autoklaven mit blankem Kupfereinsatz gefüllt. Man kann den Alkohol auch während der Reaktion in Anteilen zusetzen, d. h. unter dem nötigen Druck einspritzen. Um zu verhindern, daß zuviel Alkohol in den Dampfraum des Apparates destilliert und so der Reaktion entzogen wird, füllt man in den Zwischenraum von Autoklavenwand und Einsatz noch ein wenig Alkohol, oder preßt Wasserstoff, bis 10 Atmosphären, ein. Nach dem Erhitzen auf 300° wird erkalten gelassen, das Reaktionsprodukt mit Wasser gekocht, um Acetat und ein wenig unverbrauchte Lauge auszuwaschen, und dann getrocknet. Zur Ermittlung der Ausbeute bestimmt man die Hydroxylzahl des Rohproduktes. Die Reduktion von Behenon, Stearon und Oleon geht bis 80—90%, die der niederen Homologen weniger weit. Zur Abtrennung von unverändertem Keton und von Anhydrierungsprodukten des Wachsalkohols, kristallisiert man ihn aus Äthylalkohol, in dem er leichter löslich ist als die Beimengungen. Die Vergleichspräparate stellten wir uns durch Reduktion der Ketone mit metallischem Natrium her, wobei wir aber statt Äthylalkohol, oder Äther in Gegenwart von Sodaa<sup>10)</sup> vorteilhafter Amylalkohol verwendeten. Wir erhielten so bessere Ausbeuten (96—97%) und reinere Produkte<sup>10a)</sup>.

<sup>6)</sup> B. 46, 1842 [1913].

<sup>7)</sup> Über die Paraffinoxidation machten wir bereits einige Mitteilungen: B. 53, 987 [1920], diese Zeitschrift 33, 291 [1920] und 36, 125 [1923]. Die zum Teil schon vorher ausgeführte Untersuchung über die Krackung konnten wir aber bisher nicht einmal auszugsweise beschreiben.

<sup>8)</sup> B. 15, 1715 [1882].

<sup>9)</sup> Soc. 57, 985 [1890].

<sup>10)</sup> Kipping, Soc. 57, 983, 986 [1890]; 63, 459 [1893].

<sup>10a)</sup> Bei der Reduktion des Pentatriakontanons mit Natrium und Amylalkohol bildet sich wenig eines bei 114—115° schmelzenden Nebenproduktes, vielleicht das entsprechende Pinakon.

Beim Vergleichen mit den nach dem neuen Verfahren hergestellten Alkoholen erwiesen sich diese als durchaus identisch.

**Pentatriakontanol**-(18),  $(C_{17}H_{35})_2:CH \cdot OH$ . Weiße Kriställchen, leicht löslich in Chloroform, in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Amylalkohol und in siedendem Alkohol. Schmelzp.  $92^\circ$  (korr.).

0,4733 g Substanz: nach Acetylierung 52,41 mg KOH.  
 $C_{35}H_{72}O$  (508,57). Hydroxylzahl: ber. 110,4; gef. 110,0.

**Acetylderivat**. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz erhalten. Schmelzp.  $58-59^\circ$ .

Verseifungszahl: ber. 101,7; gef.: 101,9.

**Benzoylderivat**. Schmelzp.  $55-56^\circ$ ; sehr schwer, erst durch achtstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge verseifbar.

Verseifungszahl ber.: 91,6; gef.: 90,7, 91,0.

**Hentriakontanol**-(16),  $(C_{15}H_{31})_2:CH \cdot OH$ . Farblose, seidige Nadelchen, ein wenig leichter löslich als das höhere Homologe. Schmelzp.  $85,6^\circ$  (korr.). Nach Kipping (a. a. O.)  $84-85^\circ$ .

0,8530 g Substanz: nach Acetylierung 105,78 mg KOH.  
 $C_{31}H_{62}O$  (452,51). Hydroxylzahl: ber. 123,99; gef. 124,00.

**Heptakosanol**-(14),  $(C_{13}H_{27})_2:CH \cdot OH$ . Im Aussehen und in den Lösungseigenschaften von den höheren Homologen wenig verschieden. Schmelzp.  $81,8^\circ$  (korr.) übereinstimmend mit dem der natürlichen, im Apfelschalenwachs vorkommenden Verbindung<sup>11)</sup> von  $81,5$  bis  $82^\circ$ .

0,7978 g Substanz: nach Acetylierung 112,32 mg KOH.  
 $C_{27}H_{54}O$  (396,43). Hydroxylzahl: ber. 141,5; gef. 140,8.

**Trikosanol**-(12),  $(C_{11}H_{23})_2:CH \cdot OH$ . Feine Kriställchen, auch in Petroläther und in Eisessig leicht löslich, Schmelzp.  $75,5^\circ$  (korr.), übereinstimmend mit der Angabe von Kipping:  $75-76^\circ$ .

1,0556 g Substanz: 172,90 mg KOH.  
 $C_{23}H_{46}O$  (340,38). Hydroxylzahl: ber. 164,8; gef. 163,8.

### 3. Darstellung der Olefine.

Die Überführung eines Wachsalkohols in das entsprechende Olefin auf dem Wege über das Chloralkyl bereitete keine Schwierigkeiten.

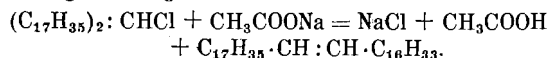
**18-Chlor-pentatriakontan**. Wir erwärmten 1 Mol (508 g) Pentatriakontanol mit 2 Mol (238 g) Thionylchlorid ungefähr zwei Stunden auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung, trieben das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum ab und kristallisierten das Reaktionsprodukt aus Essigester, dann aus Äther und Alkohol, zuletzt wieder aus Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt von  $48-49^\circ$ .

0,7580 g Substanz: nach Aufschließung 14,64 ccm  $\frac{1}{10}$  n  $AgNO_3$ .  
 $C_{35}H_{70}Cl$  (527,02) Cl: ber. 6,74; gef. 6,85.

**Pentatriakonten**-(17). Beim längeren Erhitzen der Chlorverbindung mit einem geringen Überschuß 5% iger Natronlauge auf  $300^\circ$ , selbstverständlich unter Druck, erfolgt weitgehende, aber doch nicht vollständige Entchlorung. Nach drei Stunden ist der Chlorgehalt auf  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Wertes, nach fünf Stunden auf weniger als  $\frac{1}{10}$  desselben gesunken und bleibt dann ziemlich konstant. Das Rohprodukt wird durch Abkochen mit verdünnter Schwefelsäure und Entfärben mit Blutkohle gereinigt, hierauf durch fraktioniertes Kristallisieren aus Alkoholäther und aus Essigester in seine Bestandteile zerlegt. Als solche isolierten wir erst etwa 5% Pentatriakontanol, dann zu 80% eine bei  $66-67^\circ$  schmelzende Verbindung, die sich als das gesuchte Olefin erwies (Beschreibung siehe unten), ferner ungefähr 1% Pal-

mitinsäure, die durch Spaltung des Olefins entstanden sein muß; der Rest war unveränderte Chlorverbindung.

Eine quantitative Entchlorung unter Vermeidung teilweiser Substituierung des Halogens durch Hydroxyl erreicht man durch Erhitzen der Chlorverbindung mit dem doppelten Überschuß an entwässertem Natriumacetat auf  $300^\circ$ . Die Schmelze aus beiden Komponenten enthält nach drei Stunden noch 0,12%, nach fünf Stunden nur mehr 0,02% organisch-gebundenes Chlor. Dabei erhält man aber kein Acetylderivat; das durch Auswaschen der wasserlöslichen Bestandteile und Erhitzen mit Blutkohle gereinigte Produkt enthält keine Acetylgruppe, addiert dagegen die für Pentatriakonten berechnete Menge Halogen und schmilzt schon nach einmaligem Umkristallisieren bei  $66,5^\circ$ . Der intermediär entstehende Essigsäureester hat somit quantitativ Essigsäure abgespalten. Summengleichung:



Viel einfacher ist die direkte Abspaltung von Wasser aus den sekundären Wachsalkoholen unter dem katalytischen Einfluß der  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure. Wenige orientierende Versuche zeigten, daß die Reaktion in Gegenwart von bloß 1% Katalysator bei  $200^\circ$  schon in zwei Stunden quantitativ verläuft. Man erhitzt am besten in einem Rührwerk unter Durch- oder Überleiten von trockenem Kohlendioxyd, wobei Kondensieren des entweichenden Wasserdampfes zu vermeiden ist, weil zurückfallende Wassertropfen explosionsartig verdampfen und Spritzen der Schmelze verursachen. Das Reaktionsprodukt ist nach dem Auswaschen der Naphthalinsulfonsäure mit Wasser und Trocknen, praktisch reiner Kohlenwasserstoff. Die Ausbeuten betragen 98–99% der Theorie. Die Arbeitsweise ist nicht nur bequemer, ergiebiger und billiger als die ältere Methode, sie hat auch den Vorteil, daß man so die beiden allo-isomeren Formen der Olefine erhält, während wir auf dem Weg über die Chlorverbindung nur eine Modifikation erhielten. Die Isomeren können durch fraktionierte Kristallisation, z. B. aus Essigesterlösung, leicht getrennt werden.

**Cis- und Trans-Form des Pentatriakonten**-(17).

Die hochschmelzende (cis?) Form ist bedeutend schwerer löslich als die andere. Aus einer ungefähr 15% igen Lösung des direkt erhaltenen, bei  $51^\circ$  schmelzenden Gemisches der beiden Isomeren in Essigester kristallisierten beim Erkalten rund 60% aus; weiße silberglänzende Kristallschuppen, die scharf und konstant bei  $66,5^\circ$  schmelzen. Leichtlöslich in  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ , nicht in Alkohol und Eisessig, sonst schwer löslich.

0,1997 g Substanz: 0,6272 g  $CO_2$ , 0,2562 g  $H_2O$ . — 0,1342 g Substanz: 68,87 mg J.

$C_{35}H_{70}$ . Ber.: C 85,62, H 14,38, Jodzahl 51,7  
gef.: „ 85,66, „ 14,37, „ 51,3.

Aus der Mutterlauge der höherschmelzenden Form kristallisierte selbst nach fast vollständigem Eindampfen nichts mehr aus. Beim Abkühlen auf  $-15^\circ$  schieden sich feine Kriställchen ab. Der Schmelzpunkt,  $45-46^\circ$ , war unscharf, änderte sich aber auch bei mehrfachem Umkristallisieren nicht. Siedepunkt unter 1 mm Druck:  $267^\circ$ .

0,1000 g Substanz: 51,88 mg J.

$C_{35}H_{70}$ . (490,56) Jodzahl: ber. 51,7; gef. 51,8.

Die Analyse zeigt, daß auch die niedriger schmelzende Substanz reines Pentatriakonten ist. Es bleibt aber noch dahingestellt, ob sie auch sozusagen „sterisch rein“ ist, oder ein wenig vom höher schmelzenden Isomeren beigemischt enthält, das vielleicht durch bloßes Umkristallisieren nicht leicht abgetrennt werden kann. Ferner müssen wir hervorheben, daß man die niedriger schmelzende, also labile Form nur dann in solcher Ausbeute erhält, wenn bei der Darstellung nicht länger erhitzt wird, als zur vollständigen Anhydrierung des

<sup>11)</sup> Sando, Journ. Biol. Ch. 56, 457 cit. n. C. 1923, III, 1283.

Pentatriakontanol eben nötig ist. Bei den ersten Versuchen erhitzen wir zehn Stunden lang und erhielten nur die höher-schmelzende Form.

17,18-Dichlor-pentatriakontan. Durch Einleiten von Chlor in die Tetrachlorkohlenstofflösung des Olefins. Schmelzp.  $47^{\circ}$ . Gegen verdünnte und konzentrierte Alkalien selbst bei  $300^{\circ}$  ausnehmend beständig.

$C_{35}H_{70}Cl_2$  (561,48). Cl: ber. 12,63; gef. 12,83.

17,18-Dibrom-pentatriakontan. Dargestellt durch Versetzen einer 10%igen Lösung der hochschmelzenden Form in vorher mittels Brom gereinigtem Petroläther (Siedegrenze  $45^{\circ}$ ), mit einem kleinen Überschuß Brom in der dreifachen Menge Petroläther bei  $20^{\circ}$ , eine Stunde stehen lassen, Waschen mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser, Trocknen und Einengen der Lösung auf die Hälfte. Bei  $0^{\circ}$  erfolgte Ausscheidung der Verbindung (98% der Theorie) in Form kleiner, harter Kristalle, unlöslich in Alkohol und in Eisessig, sonst leicht löslich, Schmelzp. konstant  $63-63,5^{\circ}$  (korr.).

0,1150 g Substanz: 0,02777 g Br (Aufschließung mit  $Na_2O_2$ ).

$C_{35}H_{70}Br_2$  (650,40). Br: ber. 24,58; gef. 24,15.

Über die Hydrierung des Pentatriakontens s. unten.

Cis- und trans-Hentriakonten-(15).  $C_{34}H_{70}$ .  $CH:CH \cdot C_{31}H_{31}$ . Die Darstellung durch Abspaltung von Wasser aus Hentriakontanol-(16) mittels Naphthalinsulfonsäure verläuft unter gleichen Bedingungen wie die der homologen Verbindung ebenfalls praktisch quantitativ. Ebenso ist das Mengenverhältnis der beiden Isomeren, die durch Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Essigester getrennt werden, auch etwa 2:3.

Die eine Form bildet silberglänzende Blättchen von ungefähr gleicher Löslichkeit wie Pentatriakonten; sie siedet unter 1 mm bei  $245-46^{\circ}$  ohne Rückstand zu hinterlassen und schmilzt konstant bei  $45,2-45,4^{\circ}$  (eine kleine Fraktion, die vielleicht eine Beimengung enthält, schmilzt bei  $47,5^{\circ}$ ).

0,1991 g Substanz: 0,6227 g  $CO_2$ , 0,2549 g  $H_2O$ .

0,1259 g Substanz: 73,06 mg J

$C_{34}H_{70}$  (434,49). Ber.: C 85,62; H 14,38; Jodzahl 58,4.

gef.: „ 85,30; „ 14,33; „ 58,0.

Aus der auch nach Konzentrieren nichts mehr abscheidenden Mutterlauge erhält man durch Vertreiben des Lösungsmittels das leichtlösliche Isomere als Flüssigkeit, die unter 2 mm Druck bei  $241-242^{\circ}$  siedet.

0,0819 g Substanz: 47,38 mg J

Jodzahl: ber. 58,4; gef. 57,8.

Aus der festen Verbindung erhält man durch Anlagerung von Brom in der oben beim Pentatriakonten beschriebenen Weise quantitativ das

15,16 Dibrom-hentriakontan; weiße, spröde Kriställchen, die sich in Äther, Ligroin und heißem Essigester leicht, in Eisessig und Alkohol nicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei  $43-43,5^{\circ}$  (korr.), somit wie bei der homologen Verbindung um  $3^{\circ}$  unter dem des Olefins, während er höher liegen sollte. Die Umsetzung mit Kaliumacetat in Essigsäureanhydridlösung und mit Kaliumstearat ging nur sehr träge und nicht vollständig vor sich.

0,2567 g Substanz: 0,1586 g AgBr

$C_{31}H_{62}Br_2$  (594,34). Br: ber. 26,89; gef. 26,30.

Cis- und trans-Heptakosen-(13). Durch zweistündiges Erhitzen von Heptakosanol-(14) mit 1% Katalysator auf  $200^{\circ}$  erhält man in einer Ausbeute von 98,5% eine weiche, halbkristallisierte Masse, das Gemisch der Isomeren. Das Mengenverhältnis beider Formen war auch in diesem Falle ungefähr 2:3.

Der festen Verbindung, die aus der Essigesterlösung des mit Tierkohle gereinigten Reaktionsproduktes in

schönen silberglänzenden Blättchen kristallisiert, haften Spuren einer um  $47^{\circ}$  schmelzenden Beimengung hartnäckig an. Nach Entfernen derselben schmilzt die Substanz konstant bei  $34,2^{\circ}$ . Sie ist leichter löslich als die Homologen, nur nicht in Eisessig und Alkohol.

0,1978 g Substanz: 0,6165 g  $CO_2$ , 0,2521 g  $H_2O$ .

0,1882 g Substanz: 126,46 mg J.

$C_{27}H_{54}$  (378,43). Ber.: C 85,62, H 14,38, Jodzahl 67,0,

gef.: „ 85,00, „ 14,26, „ 67,1.

Aus der Mutterlauge des festen Isomeren kristallisiert nach dem Einengen nichts mehr aus; erst bei  $-20^{\circ}$  scheidet sich ein wenig kristallinisch ab, eine Mischfraktion, die bei Zimmertemperatur schmilzt. Durch Eindampfen des Filtrats und Vertreiben des Lösungsmittels erhält man das zweite Isomere rein, als wenig viskose Flüssigkeit, Sdp.  $_1 = 210^{\circ}$ ; sie erstarrt bei  $-2^{\circ}$  breiartig und ist bei  $4-5^{\circ}$  wieder klar geschmolzen.

0,1241 g Substanz: 83,1 mg J. — 0,0778 g Substanz: 52,0 mg J.

0,1982 g Substanz: 0,6218 g  $CO_2$ , 0,2538 g  $H_2O$ .

$C_{27}H_{54}$  (378,43) Ber.: C 85,62, H 14,38, Jodzahl 67,0,

gef.: „ 85,56, „ 14,33, „ 66,9, 66,8.

Isomerisierung der flüssigen Verbindung: 5 g Substanz wurden nach der zur Umlagerung von Ölsäure in Elaidinsäure gebräuchlichen Vorschrift mit Salpetersäure 1,4 und Quecksilber behandelt, die halbfest gewordene Masse in Petroläther aufgenommen, die filtrierte Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Die ersten Fraktionen, etwa 2,5 g, schmolzen bei  $32^{\circ}$ , nach weiterem dreimaligem Umkristallisieren konstant bei  $34,2-34,8^{\circ}$ , also übereinstimmend mit der direkt erhaltenen festen Form; eine Mischprobe schmolz bei  $34,4^{\circ}$ .

0,0950 g Substanz: 63,32 mg J. — Jodzahl: gef. 66,7.

Das feste Umlagerungsprodukt aus dem flüssigen Heptakosen ist folglich mit dem direkt erhaltenen festen Heptakosen identisch. Zur Sicherheit charakterisierten wir die Verbindung durch Darstellung des Bromadditionsproduktes und durch oxydative Spaltung.

13, 14-Dibrom-heptakosan. Darstellung wie die der Homologen. Weiße, harte Kriställchen, Löslichkeit wie bei den Homologen, Schmelzp. konstant  $38,5$  bis  $39^{\circ}$ .

0,2286 g Substanz: 0,1593 g AgBr.

$C_{27}H_{54}Br_2$  (538,27). Br: ber. 29,69; gef. 29,65.

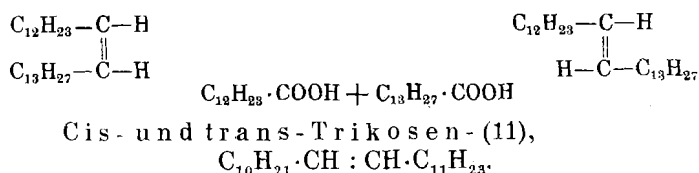
Oxydative Spaltung des festen Heptakosens: Fünfprozentige, acetonische Lösung im schwachen Sieden unter Turbinieren mit berechneter Menge Kaliumpermanganat in kleinen Anteilen versetzt, Aceton abdestilliert, Mangansuperoxyd mittels Oxalsäure und Schwefelsäure reduziert, Lösung ausgeäthert, Rückstand der Ätherlösung mit alkoholischer Lauge in Xylol verseift, Xylol mit überhitztem Wasserdampf abgetrieben, aus dem Rückstand die unverseifbaren Bestandteile (unverändertes Olefin und neutrale Oxydationsprodukte) mit Petroläther erschöpfend extrahiert, aus der restlichen Seifenlösung die bei der Spaltung entstandenen Säuren mittels Schwefelsäure abgeschieden, in Äther aufgenommen, die Lösung eingengt und die auskristallisierten Säuren getrocknet. War der untersuchte Kohlenwasserstoff reines Heptakosen-(13), so mußte bei der Oxydation ein äquimolekulares Gemisch von Tridecansäure und Tetradecansäure (Myristinsäure) mit der Neutralisationszahl 253,6 entstanden sein. Die Analyse des Säuregemisches ergab nun:

0,9402 g Substanz: 238,3 mg KOH.

$C_{13}H_{26}O_2 + C_{14}H_{28}O_2$ . Neutralisationszahl: ber. 253,6,

gef. 253,4.

Nachdem durch die Umlagerung des flüssigen Olefins in das feste bereits nachgewiesen ist, daß die beiden Verbindungen nur in der Konfiguration verschieden, aber struktur-identisch sind, ist das Ergebnis des Abbaus für beide Isomere gültig, sie sind die cis- und die trans-Form des n-Heptakosen-(13), die beide zu Tridecan- und Myristinsäure aufgespalten werden:



Bei der in genau gleicher Weise wie bei den höheren Homologen ausgeführten Darstellung aus Trikosanol erhielten wir — in 98 %iger Ausbeute — nur ein flüssiges Reaktionsprodukt, das wir durch Destillieren im Hochvakuum reinigten, wobei die ganze Masse unter 1 mm Druck scharf bei 175° überging. Die Substanz, bei Zimmertemperatur eine wasserklare Flüssigkeit, erstarrte bei 11,7°; sie löste sich in allen organischen Lösungsmitteln, außer Alkohol und Eisessig. Aus der ziemlich konzentrierten Lösung in Essigester schieden sich bei -20° silberglänzende Kristallblättchen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei -20° den Erstarrungspunkt 15,7° und den Schmelzpunkt 17—18° zeigten.

0,1640 g Substanz: 128,2 mg J. — 0,1002 g Substanz: 78,22 mg J.  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{46}$  (322,36). Jodzahl: ber. 78,5; gef. 78,1, 78,1.

Aus der Mutterlauge der bei 18° schmelzenden Verbindung erhielten wir durch Vertreiben des Lösungsmittels eine farblose, wenig viskose Flüssigkeit, die bei -0,5° breiig erstarrte und bei 1—2° wieder klar geschmolzen war. Wir erwarteten einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt und glauben, daß die Substanz vielleicht noch ein wenig vom höher-schmelzenden Isomeren gelöst enthält.

0,1006 g Substanz: 78,81 mg J.  
 Jodzahl: ber. 78,5; gef. 78,3.

11,12-Dibrom-trikosan. Aus dem Olefin mit petrolätherischer Bromlösung bei -5°; scheidet sich aus der Lösung in 1—2 Teilen Essigester bei -10° aus; kleine harte Kriställchen, in Alkohol und Eisessig nicht-, sonst leicht löslich; Schmelzp. 35,5° (korr.). Selbst bei sehr intensiver Einwirkung von Acetat in Essigsäureanhydrid (20 stündiges Sieden) und von Kaliumstearat (6 Stunden bei 200°) wird nur ein Bromatom vollständig abgespalten, das zweite nur zum geringen Teil.

0,2255 g Substanz: 0,1724 g AgBr  
 $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{Br}_2$  (482,21). Br: ber. 33,15; gef. 33,73.

Oxydative Spaltung des flüssigen Trikosens: Sie erfolgt in der gleichen Weise wie die Oxydation des Heptakosens und ergab, wie zu erwarten war, neben neutralen Zwischenprodukten, die wir nicht näher untersuchen, (Glykol, Oxyketon, Diketon), ein äquimolekulares Gemisch von Undecensäure und Laurinsäure.

0,0950 g Substanz: 27,59 mg KOH.  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Neutralisationszahl: ber. 290,4; gef. 290,4.

#### 4. Darstellung von n-Pentatriakontan, $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$ .

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, benötigten wir für systematische Untersuchungen über die Krackung und die Oxydation von Paraffin große Mengen eines einheitlichen Kohlenwasserstoffes von möglichst hohem Molekulargewicht. Als solchen wählten wir das Pentatriakontan, das sich ja nach aller Voraussicht durch Hydrieren der sauerstoffhaltigen Verbindungen der

$\text{C}_{35}$ -Reihe oder ihrer Anhydrierungsprodukte leichter als nach den bisher angewandten Methoden darstellen lassen mußte.

Hydrierung von Pentatriakontan: 10 g Substanz wurden mit 1 g Palladium-Kohle, dargestellt nach Mannich und Thiele, in einem Glasrührwerk unter Durchleiten von 25 Liter Wasserstoff in der Stunde 5 Stunden lang auf 120° erwärmt. Das Produkt — große, wie Perlmutter glänzende Schuppen — zeigte alle Eigenschaften des gesuchten Kohlenwasserstoffes, enthielt keine Spur Olefin und schmolz bei 74,6°, also übereinstimmend mit der Angabe von Krafft: 74,7°.

Hydrierung von Pentatriakontanon: Je 500 g Substanz mit 1—1,5% Nickel auf Gur bei 200° bis 6 Stunden lang mit 100 Liter Wasserstoff in der Stunde behandelt. Alle Produkte enthielten noch beträchtliche Mengen von unverändertem Keton und dem Zwischenprodukt der Hydrierung, Pentatriakontanol. (Zur quantitativen Bestimmung beider Verbindungen nebeneinander ermittelten wir, nach unserem früheren Vorschlag<sup>12)</sup>, jeweilig erst die Hydroxylzahl der Probe, reduzierten mit Natrium und Amylalkohol und bestimmten wieder die Hydroxylzahl. Aus der ersten Zahl ergibt sich die Menge des Alkohols, aus der Differenz beider die des Ketons.) Bei neuerlicher Hydrierung der Produkte sank der Gehalt an sekundärem Alkohol meistens unter 1%, der an Keton blieb aber manchmal um 10%. Eine dritte Hydrierung gab in jedem Falle Produkte, die keinen Alkohol und höchstens um 0,1% Keton enthielten. Bei höherer Temperatur verläuft die Hydrierung glatter. Wir führten auch noch die katalytische Hydrierung des Pentatriakontanols durch, die leichter vonstatten geht als die des Ketons. Schließlich reduzierten wir das Keton auch mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. Alle nach diesen vier Verfahren dargestellten Präparate erwiesen sich als identisch.

0,1107 g Substanz: 0,3439 g  $\text{CO}_2$ , 0,1459 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$  (492,58). Ber.: C 85,26, H 14,74,  
 gef.: „ 85,13, „ 14,77.

#### 5. Darstellung von Wachsestern.

Von den vielen allbekannten und nach allen Richtungen variierten Veresterungsmethoden wurde fast jede in ausgedehnten Versuchsreihen auf ihre Eignung für unsere Zwecke geprüft. Keine bewährte sich vollständig. Auch die Verwendung der Katalysatoren, die sich zur Veresterung höherer Fettsäuren mit niedrigen primären Alkoholen besonders gut eignen, wie die aromatischen Sulfonsäuren, gab keine befriedigenden Resultate. Diese Verbindungen bewirken ja, wie wir oben zeigten, auch eine intramolekulare Abspaltung von Wasser aus den sekundären Alkoholen; es bilden sich neben den Estern auch Olefine. Bei Vergleichsversuchen ohne Katalysatoren zeigte sich nun, daß die Veresterung in blank gedrehten Eisenrührwerken immer besser vonstatten ging, als in Glasapparaten. Das konnte auf lokaler Überhitzung der Gefäßwand, aber auch auf einer katalytischen Wirkung des Metalls oder auf einem Zusammenwirken beider Umstände beruhen. Jedenfalls ergaben daraufhin angestellte Versuche, daß wenigstens gewisse Metalle, wie die der 4. Gruppe, die Veresterung beschleunigen, auch wenn sie nicht als Gefäßmaterial verwendet und somit direkt erhitzt werden<sup>13)</sup>. Die Reaktion geht z. B. bei Gegenwart von Zinn selbst in Glasgefäßen je nach den Versuchsbedingungen ein wenig oder sogar wesentlich schneller und weiter, als ohne Zusatz aber

<sup>12)</sup> Chem. Umschau 23, 57 [1916]

<sup>13)</sup> Csl. Pat. 10 652 u. a. m.



unter sonst gleichen Bedingungen in Eisengefäßen. Bemerkenswert ist, daß es bei gewissen — nicht allen — Säuren genügt, sie vorher eine Weile mit einigen Tropfen von geschmolzenem Zinn zu verrühren; eine so vorbehandelte Säure, die nur Spuren von Zinn in irgendwelcher Form gelöst enthalten muß, reagiert dann auch bei Abwesenheit von metallischem Zinn mit dem Alkohol schneller.

Für die technische Darstellung von Wachsestern verwendet man, von wenigen Ausnahmefällen abgesehen, selbstverständlich keine einheitlichen Ausgangsprodukte. Die von uns durch Verestern der Gemische homologer Säuren mit Gemischen homologer Alkohole<sup>14)</sup> erhaltenen, mehr oder weniger komplizierten Estergemische sind den reinen Verbindungen sogar vorzuziehen. Sie zeigen je nach Art, Zahl und Mischungsverhältnis ihrer Bestandteile die typischen Eigenschaften der meisten Wachse, wie Konsistenz, Struktur, muscheligen Bruch, namentlich aber die Plastizität ausgeprägter als die einzelnen Ester.

Dagegen eignen sich diese Gemische von Verbindungen natürlich nicht zu systematischen Untersuchungen, z. B. über die Zusammenhänge zwischen der Konstitution der Ester und den charakteristischen, auch technisch-wertvollen Eigenschaften der Wachse, wie der Plastizität u. a. m. Für diese Zwecke benötigt man die chemischen Individuen. Das bisher vorliegende Material ist aber sehr spärlich. Wir haben deshalb eine Anzahl reiner Wachsester hergestellt, alle Kombinationen aus Trikosanol, Heptakosanol, Hentriakontanol und Pentatriakontanol mit Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure.

Was die Darstellung der Ester anbelangt, so genügt wohl die summarische Angabe, daß alle in gleicher Weise synthetisiert wurden, und zwar nicht nach dem technischen Verfahren, sondern indem wir auf den Alkohol bei Wasserbadwärme, unter Durchleiten von Kohlendioxyd das Chlorid der Säure in geringem Überschuß einwirken ließen, nach dem Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung das überschüssige Säurechlorid zerlegten, die freie Säure mit alkoholischer Lauge neutralisierten und darauf Ester und fettsaures Salz in Anlehnung an die bekannte Methode von Hönig und Spitz<sup>15)</sup> mittels Petroläther und 50 % igem Alkohol trennten. Zur Entfernung von etwa nicht verestertem Wachsalkohol extrahierten wir das Reaktionsprodukt mit heißem Alkohol, in dem sich die Ester z. T. nur wenig, z. T. gar nicht lösen, und ließen dann aus verschiedenen Lösungsmitteln kristallisieren, bis die Verbindungen konstanten Schmelzpunkt zeigten. Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug in jedem Falle über 90%, meistens um 95% und darüber.

Die Ester bilden rein-weiße, aber matte, mikrokristallinische Aggregate, die bereits deutliche, wenn auch nur geringe Plastizität zeigen. Sie lösen sich alle sehr leicht in Äther, Petroläther, Benzolkohlenwasserstoffen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl.; in kaltem Alkohol sind sie unlöslich; die Ester des Pentatriakontanols und des Hentriakontanols lösen sich, mit Ausnahme der Laurinate nicht einmal in siedendem Alkohol, die übrigen nur sehr schwer. Am besten kristallisieren sie aus Essigester, in dem sie sich schon in der Kälte je nach dem Molekulargewicht mehr oder weniger leicht lösen.

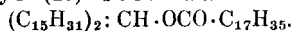
Unter den 16 dargestellten Estern sind 6 Paare von Isomeren, wie z. B. Trikosyl-palmitat und Heptakosyl-laurinat, beide  $C_{30}H_{78}O_2$ . Beim Vergleich der Schmelz-

punkte ergibt sich nun, daß bei vier isomeren Paaren die Verbindungen mit größerem Alkyl die höheren Schmelzpunkte zeigen. Z. B. schmilzt Trikosyl-palmitat bei 28°, Heptakosyl-laurinat bei 34–35°; auch bei den drei anderen Paaren liegt der Schmelzpunkt der Verbindung mit größerem Alkyl um 6–8° höher. Bei zwei isomeren Paaren finden wir aber die Schmelzpunkte der Verbindungen mit kleinerem Alkyl und folglich größerem Acyl höher, so schmilzt z. B. das Pentatriakontyl-laurinat bei 43°, das isomere Hentriakontyl-palmitat erst bei 49°. Aus dem vorliegenden Material läßt sich folglich noch kein Schluß ziehen, ob das Alkyl oder das Acyl dominiert. Es ist aber zu berücksichtigen, daß bei allen Isomeren-Paaren, die wir darstellten, die Alkyle — ob sie im Verhältnis zu einander größer oder kleiner sind — in allen Fällen wesentlich größer sind als die Acyle. Die Ester gehören also durchweg zum gleichen Typus, bei dem konstitutionell das Alkyl dominiert. Wir beabsichtigen nun auch die systematische Darstellung von Estern jenes Typus, deren Acyle wesentlich größer sind als die Alkyle. Vom Vergleichen dieser Verbindungen mit ihren Isomeren vom anderen Typus versprechen wir uns interessantere Aufschlüsse.

- Trikosyl-(12)-laurinat.**  $(C_{11}H_{23})_2$ :  $CH \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$ .  
Schmelzp. 21,5–22,5°,  
0,7981 g Substanz: 85,97 mg KOH.  
 $C_{30}H_{78}O_2$  (522,56). Verseifungszahl: ber. 107,3; gef. 107,07.
- Trikosyl-(12)-myristinat.**  $(C_{11}H_{23})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{13}H_{27}$ .  
Schmelzp. 25–25,5° (korr.),  
0,5152 g Substanz: 52,04 mg KOH.  
 $C_{37}H_{74}O_2$  (550,59). Verseifungszahl: ber. 191,9; gef. 191,1.
- Trikosyl-(12)-palmitat.**  $(C_{11}H_{23})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{15}H_{31}$ .  
Schmelzp. 27,5–28° (korr.),  
0,7225 g Substanz: 68,99 mg KOH.  
 $C_{38}H_{76}O_2$  (578,62). Verseifungszahl: ber. 96,6; gef. 95,5.
- Trikosyl-(12)-stearat.**  $(C_{11}H_{23})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{17}H_{35}$ .  
Schmelzp. 29,5–30,5°,  
0,9336 g Substanz: 85,64 mg KOH.  
 $C_{41}H_{82}O_2$  (606,65). Verseifungszahl: ber. 92,4; gef. 91,6.
- Heptakosyl-(14)-laurinat.**  $(C_{13}H_{27})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{11}H_{23}$ .  
Schmelzp. 34–35°,  
0,5390 g Substanz: 52,77 mg KOH.  
 $C_{30}H_{78}O_2$  (578,62). Verseifungszahl: ber. 96,6; gef. 97,9.
- Heptakosyl-(14)-myristinat.**  $(C_{13}H_{27})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{13}H_{27}$ .  
Schmelzp. 37,5–38° (korr.),  
0,6110 g Substanz: 56,33 mg KOH.  
 $C_{41}H_{82}O_2$  (606,65). Verseifungszahl: ber. 92,4; gef. 92,1.
- Heptakosyl-(14)-palmitat.**  $(C_{13}H_{27})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{15}H_{31}$ .  
Schmelzp. 41,5–42° (korr.),  
0,9025 g Substanz: 80,04 mg KOH.  
 $C_{48}H_{96}O_2$  (634,69). Verseifungszahl: ber. 88,4; gef. 88,7.
- Heptakosyl-(14)-stearat.**  $(C_{13}H_{27})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{17}H_{35}$ .  
Schmelzp. 39,5–40,5° (korr.),  
0,7148 g Substanz: 60,78 mg KOH.  
 $C_{46}H_{90}O_2$  (662,72). Verseifungszahl: ber. 84,6; gef. 85,0.
- Hentriakontyl-(16)-laurinat.**  $(C_{15}H_{31})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{11}H_{23}$ .  
Schmelzp. 39,5–40,5°,  
0,5762 g Substanz: 50,69 mg KOH.  
 $C_{48}H_{96}O_2$  (634,69). Verseifungszahl: ber. 88,4; gef. 88,0.
- Hentriakontyl-(16)-myristinat.**  $(C_{15}H_{31})_2$ :  $CO \cdot OCO \cdot C_{13}H_{27}$ .  
Schmelzp. 45,5–46,5°,  
0,6206 g Substanz: 52,77 mg KOH.  
 $C_{46}H_{90}O_2$  (662,72). Verseifungszahl: ber. 84,6; gef. 85,0.
- Hentriakontyl-(16)-palmitat.**  $(C_{15}H_{31})_2$ :  $CH \cdot OCO \cdot C_{15}H_{31}$ .  
Schmelzp. 48,5–49,5° (korr.),  
0,5142 g Substanz: 42,89 mg KOH.  
 $C_{47}H_{94}O_2$  (690,75). Verseifungszahl: ber. 81,8; gef. 82,4.

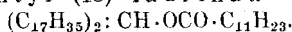
<sup>14)</sup> Die Gemische homologer Alkohole sind selbstverständlich nach den voranstehend beschriebenen Verfahren darstellbar, durch Ketonisierung von Fettsäuregemischen und Reduzieren der Ketongemische.

<sup>15)</sup> Diese Zeitschr. 4, 565 [1891].

**Hentriakontyl-(16)-stearat.**

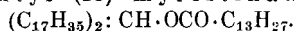
Schmelzp. 50,5–51° (korr.),

0,6482 g Substanz: 50,10 mg KOH.

 $C_{49}H_{98}O_2$  (718,78). Verseifungszahl: ber. 78,0; gef. 77,3.**Pentatriakontyl-(18)-laurinat.**

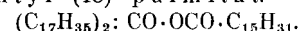
Schmelzp. 42,5–43,5° (korr.),

0,4022 g Substanz: 32,32 mg KOH.

 $C_{47}H_{96}O_2$  (690,73). Verseifungszahl: ber. 81,2; gef. 80,3.**Pentatriakontyl-(18)-myristinat.**

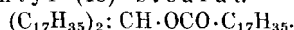
Schmelzp. 49–50° (korr.),

0,5290 g Substanz: 40,91 mg KOH.

 $C_{49}H_{98}O_2$  (718,78). Verseifungszahl: ber. 78,0; gef. 77,3.**Pentatriakontyl-(18)-palmitat.**

Schmelzp. 54–55° (korr.),

0,6690 g Substanz: 49,81 mg KOH.

 $C_{51}H_{102}O_2$  (746,81). Verseifungszahl: ber. 75,1; gef. 74,4.**Pentatriakontyl-(18)-stearat.**

Schmelzp. 56–57° (korr.),

0,8910 g Substanz: 65,22 mg KOH.

 $C_{53}H_{106}O_2$  (774,85). Verseifungszahl: ber. 72,4; gef. 73,2.

Über die ungesättigten Ketone, Alkohole und Ester werden wir später berichten. [A. 254.]

## Über Erfahrungen bei der Holzimprägnierung nach dem Cobraverfahren.

Von Ing. R. NOWOTNY, Wien.

(Eingeg. 9. Jan. 1926.)

Die Cobra-Holzimprägnier-Gesellschaft hat mit ihrem Verfahren, das sie seit einigen Jahren anwendet, einen neuen Weg der Holzkonservierung eingeschlagen. Das Verfahren ist bereits mehrmals beschrieben worden<sup>1)</sup>, so daß ich hier von der Wiedergabe der Einzelheiten absehen kann. Das Wesen der Cobraimprägnierung liegt darin, daß die Holzmaste mit kleinen, tragbaren Apparaten in der am meisten gefährdeten Grenzzone mit einer Anzahl von Anstichlöchern von mehreren Zentimetern Tiefe versehen werden, in die man die breiige, wasserlösliche und stark antiseptische Imprägniermasse gleichzeitig einführt. Der übrige Teil des Mastes, der weit weniger gefährdet ist, wird durch Anstriche mit stark antiseptischen Mitteln geschützt. Das Verfahren, das sich weit billiger stellt, als die bisher üblichen Holzkonservierungsverfahren, hat in einer Reihe von Ländern, namentlich in Deutschland bereits Eingang gefunden. Die Cobra-Gesellschaft hat seit dem Jahre 1921 bis Ende 1924 in Deutschland mehr als eine Viertelmillion Holzmaste nach dem neuen Verfahren konserviert. Im laufenden Jahre wurde in größerem Maßstabe begonnen, Maste, die bereits teilweise angefault waren, mit dem Cobraverfahren nachzuimprägnieren, um der Weiterverbreitung der Fäulnis entgegenzuwirken und auch solche Maste noch mehrere Jahre betriebsfähig zu erhalten.

Von besonderer Wichtigkeit ist nun für die Interessentenkreise die Frage, ob das neue Verfahren, über das naturgemäß noch keine vieljährigen Erfahrungen vor-

liegen können, wirklich Gewähr für eine Erhöhung der Lebensdauer der Maste bieten wird. Doch geben auch schon die Beobachtungen, die bisher an den von der Cobra-Gesellschaft imprägnierten Leitungsmasten gemacht wurden, Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Frage. Gelegenheit zu einschlägigen Untersuchungen bot sich in den letzten Jahren mehrfach. Sehr bemerkenswert sind unter andern die Erfahrungen, die bei der Untersuchung von 4000 imprägnierten Cobramasten des Überlandwerkes Osterode im Sommer 1925 gesammelt werden konnten. Bei diesen Masten wurde die Grenzzone durch Aufgraben freigelegt, so daß eine genaue Besichtigung der Hölzer, die  $3\frac{1}{2}$  bis 4 Jahre in der Linie standen, möglich war. Nur bei einem Maste zeigten sich in der Grenzzone kleine Fäulnisstellen, doch konnte einwandfrei festgestellt werden, daß sie schon vor dem Einbau vorhanden gewesen waren. Dieses Ergebnis ist gewiß sehr beachtenswert. Hätte die Cobraimprägnierung nur eine verhältnismäßig schwache Wirkung gegen die Fäulnis gehabt, so müßte ein sehr merklicher Abfall von unbrauchbar gewordenen Masten schon in den ersten Jahren wahrzunehmen sein. Auch in andern Leitungsnetzen mit Cobramasten sind die Angriffe von Holzzerstörern in der drei- bis vierjährigen Verwendungszeit nur verschwindend klein, so daß man wohl mit Recht behaupten kann, daß die diesen Hölzern einverleibten Pilzgifte zum Holzschutze ausgereicht haben.

Wie oben erwähnt, handelt es sich bei der Cobraimprägnierung von vornherein nicht um eine gleichmäßige Durchtränkung der äußeren Holzschichten, wie dies bei der Kessel- oder Trogrtränkung oder beim Boucherie-Verfahren der Fall ist. Bei der Cobraimprägnierung haben wir es mit ganz getrennt liegenden Imprägnierstellen zu tun, von denen aus im Laufe der Zeit die Durchdringung der äußeren Holzschichten mit pilzwidrigen Mitteln erfolgt. Diese neuartige, von den älteren Verfahren völlig abweichende Anordnung, befremdete anfangs auch die Fachkreise, und darin mag der Grund gelegen haben, warum von verschiedenen Seiten bezweifelt wurde, daß eine ausreichende Durchtränkung der gefährdeten Zone mit dem Imprägniermittel eintreten könnte, um den Mast gegen Holzfäule zu schützen.

Ich hatte in der letzten Zeit Gelegenheit, nach dem Cobraverfahren behandelte Hölzer auf die Ausbreitung der Imprägniermittel hin zu untersuchen und will im nachfolgenden das Wesentliche der hierbei gemachten Beobachtungen mitteilen.

Von einem Fichtenmaste, der nach dem neuen Verfahren zubereitet worden war und der 2 Jahre im Erdboden gestanden hatte, wurde eine Holzscheibe aus dem in der Erde eingebauten Mastenteil herausgeschnitten, um daran die Durchtränkung des Holzes feststellen zu können. Die zur Imprägnierung dieses Mastes verwendete Imprägnierpaste bestand im wesentlichen aus Fluornatrium, dann Dinitrophenolnatrium neben etwas Chlorzink. Der zweite Bestandteil zeichnet sich durch seine intensiv gelbe Farbe aus, kann daher im Holze sehr leicht an der Gelbfärbung erkannt werden. Fig. 1 zeigt die Ausbreitung des Dinitrokörpers in einem Querschnitte, der durch eine Anstichebene geht. Bei diesem Stamme betrug die gegenseitige Entfernung der Anstiche im Mittel 8 cm, ihre Tiefe belief sich auf 6,5 cm. Man sieht deutlich, wie sich um jeden Stich der Nitrokörper zungenförmig ausgebreitet hatte; gegen den Umfang zu verbreitern sich die Zungen und schließen sich zu einem breiten, zusammenhängenden Imprägnierringe von 3–4 cm Breite, die Zungen selbst reichen noch weiter ins Holz hinein, im Mittel bis auf 7,5 cm. Auf

<sup>1)</sup> R. Nowotny, Holzmastenimprägnierung nach dem Cobraverfahren. Elektrotechnik u. Maschinenbau, Wien 1924, S. 521.

R. Nowotny, Der Cobraimprägnierhammer, ein Gerät zur Erhaltung der Holzmasten. Elektrotechnische Zeitschrift, Berlin 1925, S. 533.

Ing. A. Michl, Konservierung von Holzmasten, Zeitschr. d. öst. Ing. u. A.-Vereins 1925, H. 29/30.