

CHEMISCHE BERICHTE 1-2

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. Jahrg. Nr. 7

S. 913 – 1134

132. Friedrich L. Breusch und Fikret Baykut: Die tri-homologe Reihe der Trialkyl-methanole (XIII. Mitteil.¹⁾ über isomere und homologe Reihen)

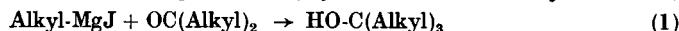
[Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 21. März 1955)

Herrn Prof. Fritz Arndt, Universität Istanbul, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Die tri-homologe Reihe der Trialkyl-methanole wurde bis zum Trioctadecyl-methanol teils durch Anlagerung von Alkyl-magnesium-jodiden an Dialkyl-ketone, teils durch Kondensation von Alkyl-magnesiumjodiden mit den entsprechenden Fettsäureestern dargestellt. Die Schmelzpunktsreihen der Trialkyl-methanole werden mit denen der Dialkyl- und der Monoalkyl-methanole verglichen.

Von der tri-homologen Reihe der Trialkyl-methanole mit gleichem Alkyl sind nur die niederen Glieder bis zum Triheptyl-methanol bekannt (Zusammenfassung l.c.²⁾). Sie sind bei Zimmertemperatur flüssig. Ihre Schmelzpunkte sind, außer beim Trimethyl-methanol (= *tert.*-Butanol), nicht bekannt. Wir haben die ganze Reihe bis zum Triocadecyl-methanol synthetisiert, und zwar entweder durch Kondensation von Alkyl-magnesiumjodiden mit den entsprechenden, früher dargestellten³⁾ symmetrischen Dialkyl-ketonen,



oder durch Kondensation von zwei Mol. Alkyl-magnesiumjodid mit einem Mol. des entsprechenden Fettsäure-methylesters.



Dabei treten als Nebenprodukte, die die Reinigung stören, höhere Paraffine (Alkyl-alkyl) und [bei (1) infolge Reduktion von Dialkyl-keton oder bei (2) durch Neubildung von Dialkyl-keton und Reduktion Dialkyl-methanole auf. Daneben finden sich in der Reaktionslösung unverändertes Dialkyl-keton und andere Ausgangsmaterialien. Da alle diese Substanzen in ihren Eigenschaften und Löslichkeiten, besonders bei den höheren Homologen, den Paraffinen ähnlich sind, sind sie schwer zu trennen.

Unter unseren Bedingungen bilden sich, aus höheren Alkyljodiden am meisten, etwa 10 bis 25 % Dialkyl-paraffine und 1 bis 6 % Dialkyl-methanole.

Die Roh-Ausbeuten betragen bei beiden Methoden etwa 60 bis 70 %, die Rein-Ausbeuten sind bei den nicht destillierbaren Gliedern der Reihe (von Triocetyl-methanol ab) jedoch wegen der Reinigungsschwierigkeiten wesentlich geringer.

¹⁾ XII. Mitteil.: F. L. Breusch u. M. Oğuzer, Chem. Ber. 87, 1225 [1954].

²⁾ W. W. Moyer u. C. S. Marvel, Org. Syntheses 1943, Coll. Vol. II, S. 602.

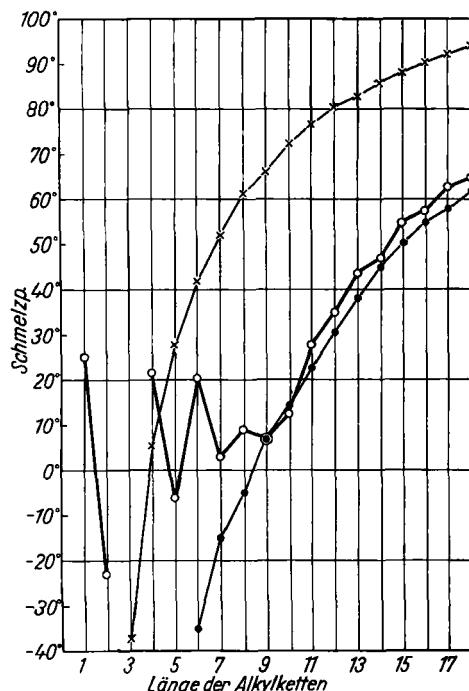
³⁾ F. L. Breusch u. F. Baykut, Chem. Ber. 86, 684 [1953].

Ergebnisse: Die Schmelzpunktsreihe der von uns dargestellten tri-homologen Reihe der Trialkyl-methanole wird in der untenstehenden Abbildung mit der Schmelzpunktsreihe der früher dargestellten⁴⁾ bi-homologen

Reihe der Dialkyl-methanole und mit der der mono-homologen Reihe [der Alkyl-methanole (= *n*-Paraffinalkohole) verglichen.

Wie schon früher mehrfach erwähnt (z. B. l. c.⁵⁾), zeigen bi-homologe Reihen gegenüber den entsprechenden mono-homologen Reihen desselben Grundmoleküls keinen steileren Anstieg der Schmelzpunkte beim Fortschreiten in der homologen Reihe, trotzdem das Molekulargewicht sich in der bi-homologen Reihe um zweimal $-\text{CH}_2-$ = 28 erhöht; in der mono-homologen Reihe aber jedesmal nur um 14.

Noch ausgeprägter ist diese Erscheinung beim Vergleich der Reihe der Trialkyl-methanole mit der der Monoalkyl-methanole (s. die Abbild.). Obwohl in der tri-homologen Reihe von einem Glied zum nächsten das Molekulargewicht um dreimal $-\text{CH}_2-$ = 42 zunimmt, in der mono-homologen nur um 14, haben von Alkyl = 9 ab die beiden homologen Reihen praktisch dieselben Schmelz-



Schmelzpunktskurven der homologen Reihen der Monoalkyl-methanole ($\text{HOCH}_2\text{-Alkyl}$) •—•, der Dialkyl-methanole ($\text{HOCH}(\text{Alkyl})_2$) ×—× und der Trialkyl-methanole ($\text{HOC}(\text{Alkyl})_3$) ○—○. Zu beachten ist, daß in der Reihe der Monoalkyl-methanole Alkyl = 8 den Schmelzpunkt von Nonanol, Alkyl = 15 den von Hexadecanol usw. angibt

punktskurven. Das geringe Alternieren der Reihe hat, wie später gezeigt wird, sekundären Charakter.

Nach der Unordnung der Schmelzpunktsreihen bei den Anfangsalkylen (Methyl- bis Octyl-), bis die kristallisations-störenden Effekte der Grundmoleküle durch länger werdendes Alkyl soweit ausgeglichen sind, daß sich die Paraffinketten ungestört parallel lagern können (was nach Untersuchungen von G. Weitzel und Mitarbb.⁶⁾ bei 2-Alkyl-stearinsäuren etwa von Alkyl = 8 ab

⁴⁾ F. Baykut, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. C 19, 121 [1954].

⁵⁾ F. L. Breusch, Chem. Ber. 87, 1055 [1954].

⁶⁾ G. Weitzel, A.-M. Fretzdorff u. W. Savelsberg, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285, 230 [1950].

der Fall ist), wird die Schmelzpunktserhöhung in einer Reihe nur noch durch die Verlängerung des Moleküls in der größten Moleküldimension der Paraffinkette um eine $-\text{CH}_2-$ -Gruppe diktiert.

Dabei spielt es nach dem vorstehenden Diagramm und nach den Diagrammen der VII. Mitteil.⁵⁾ keine Rolle, ob die Molekülverlängerung um ein $-\text{CH}_2-$ -nur an einer Paraffinkette in der mono-homologen Reihe, oder an zwei, oder selbst drei parallel intramolekular aneinander ankristallisierten Paraffinketten in den tri-homologen Reihen erfolgt.

In einer späteren Arbeit wird gezeigt werden, daß diese Regel auch für tetra-homologe Reihen gilt.

Beschreibung der Versuche

Tritridecyl-methanol (Reaktion 1): In einem üblichen 500-cem-Dreihals-Schliffkolben mit Elektroührer wurden zu 1.8 g Magnesiumspänen (Fluka, Buchs) langsam unter Röhren, nach Zugabe eines Jodkristalls, 22 g reinstes Tridecyljodid in 60 ccm wasserfreiem Äther zugegeben. Nach Beendigung der sofort einsetzenden Reaktion wurde 2 Stdn. erwärmt und dann 13.5 g reinstes Tritridecyl-keton in 40 ccm Äther langsam zugegeben. Nach 3 stdg. Kochen wurde mit 50 ccm 10-proz. Salzsäure unter Motor-Rührung behandelt.

Trinonyl-methanol (Reaktion 2): Kondensation wie oben: Zu 4.8 g Magnesiumspänen wurden 51 g reinstes Nonyljodid in 150 ccm Äther zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurden ohne Kühlung 9 g reinster Decansäure-methylester in 30 ccm Äther in 20 Min. zugegeben. Nach 3 stdg. Erhitzen wurde wie oben mit 10-proz. Salzsäure behandelt.

Weitere Aufarbeitung: Die abgetrennte klare Ätherlösung wurde eingedampft. Bei den Homologen bis Triheptyl-methanol wurde der Rückstand direkt mehrmals i. Hochvak. fraktioniert und die flüssigen reinen Trialkyl-carbinole entweder bei -26° oder in Kohlendioxyd-Aceton bei -60° zur Kristallisation gebracht. Beim Trioctyl-methanol, das auch unter 0.5 Torr nicht mehr unzersetzt destillierbar war, wurde der Rückstand i. Hochvak. auf 150° erwärmt und so gebildetes Hexadecan und Ausgangsmaterialien entfernt; dann wurde aus Aceton bei -26° umkristallisiert.

Da sich die höheren Homologen weder i. Hochvak. destillieren, noch von ihren Nebenprodukten trennen ließen, wurden sie entweder durch fraktionierte Kristallisation, oder nach der sehr brauchbaren Methode des fraktionsierten Schmelzens mit jeweiligem Absaugen der flüssigen Anteile gereinigt.

Als Kristallisierungsmittel eignete sich besonders Aceton. Bei den höheren Homologen, vom Tritridecyl-methanol bis zum Triheptadecyl-methanol, wurde der krist. Ätherrückstand mit der etwa 10fachen Menge Aceton bei 45° unter mehrmaligem Umrühren einige Stunden belassen. Die Trialkyl-methanole gehen dabei in Lösung, Paraffine und Dialkyl-methanole bleiben großenteils ungelöst. Nach Filtration bei 45° kristallisieren die Trialkyl-carbinole bei 18° aus dem Filtrat. Dann wurde mehrfach aus Äthylacetat, Aceton und Petroläther bei 18° umkristallisiert, bis richtige Analysen und der nach der Kurve zu erwartende Schmelzpunkt erreicht waren. Trioctadecyl-methanol wurde ebenso in Petroläther (Sdp. 65°) bei 30° behandelt; aus dem Filtrat, nach Entfernung des Hexatriakontans und des Dioctadecyl-methanols, kristallisierte das unreine Trioctadecyl-methanol, das dann weiter umkristallisiert wurde.

Triundecyl-methanol und Tridodecyl-methanol wurden nur durch vielfache Fraktionierung von Mutterlaugen nach Kristallisation und Entfernung von Paraffin und Dialkyl-methanol rein erhalten.

Am schwierigsten war die Reindarstellung von Trinonyl-methanol und Tridecyl-methanol. Sie ließen sich nach den vorher angewandten Methoden nicht reinigen, weil

ihre Löslichkeiten und die ihrer Nebenprodukte fast identisch sind. Der scharf i. Vak. getrocknete Ätherrückstand der Kondensation wurde deshalb bei -26° fest eingefroren. Dann wurde im normalen auf je + 5, 7 und 9° eingestellten Eisschrank 24 Stdn. belassen und die halb aufgetauten ölige Kristallmasse im Eisschrank durch ein grobporiges Glasfilter abgesaugt und so in eine Kristall- und eine Ölfraktion getrennt. Die kristallinen Anteile erwiesen sich als Paraffine und Dialkyl-methanole; die Trialkyl-methanole gingen in die ölichen Anteile. Das Filtrat wurde aus Aceton bei -26° umkristallisiert, die Kristalle wieder fraktioniert geschmolzen und dieses Verfahren 3–4 mal wiederholt, bis wir schließlich mit nur 15-proz. Rein-Ausbeute analysenreine und sauber schmelzende Substanzen erhielten.

Alle Trialkyl-methanole sind leicht löslich in Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, die mittleren bis Tridodecyl-methanol bei Zimmertemperatur auch in Äther und Aceton. Die höheren Glieder sind bei Zimmertemperatur unlöslich in Äthanol, die mittleren und höheren in Methanol. Vom Triheptyl-methanol abwärts sind alle Glieder mit allen organischen Lösungsmitteln mischbar.

Die schon bekannten²⁾ Trialkyl-methanole bis Triheptyl-methanol wurden nochmals hergestellt und ihre folgenden, bisher nicht bekannten Daten festgestellt:

	Schmp.	n_D^{20}
Triäthyl-methanol	-26.5 bis -23°	1.4273
Tripropyl-methanol	erstarrt glasig bei etwa -30° ; krist. nicht	1.4340
Tributyl-methanol	$+20$ bis $+21.5^{\circ}$	1.4431
Tripentyl-methanol	-7.4 bis -6.0°	1.4470
Trihexyl-methanol	$+20$ bis $+20.5^{\circ}$	1.4520
Triheptyl-methanol	$+1$ bis $+3^{\circ}$	1.4545

Da der bisher bekannte Schmelzpunkt⁷⁾ des Dipentyl-methanols von 18° in das Diagramm nicht hinein paßte, also vermutlich nicht richtig war, wurde die Substanz durch Reduktion von reinstem Dipentyl-keton mit LiAlH_4 nach⁸⁾ neu dargestellt. Der neue Schmelzpunkt lag nach Umkristallisation aus Aceton, wie erwartet, bei 24.5 bis 25.5° .

Übersicht über die neu dargestellten Trialkyl-methanole

	Darst. nach Reaktion	Schmp. ⁹	n_D^{20}	Analysen
Trioctyl-methanol	(2)	8–9	1.4565	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}$ (368.6) Ber. C 81.46 H 14.22 Gef. C 81.45 H 14.19
Trinonyl-methanol	(2)	5–7	1.4577	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}$ (410.7) Ber. C 81.90 H 14.23 Gef. C 82.53 H 14.51
Tridecyl-methanol	(2)	11–12.5	1.4588	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}\text{O}$ (452.8) Ber. C 82.22 H 14.24 Gef. C 82.33 H 14.14
Triundecyl-methanol	(1) u. (2)	26.8–27.6 n_D^{20}	1.4414	$\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{O}$ (494.9) Ber. C 82.51 H 14.25 Gef. C 82.65 H 14.21
Tridodecyl-methanol	(2)	34.4–35.1 (korrig.)	1.4430	$\text{C}_{37}\text{H}_{78}\text{O}$ (536.9) Ber. C 82.76 H 14.26 Gef. C 82.35 H 14.23
Tritridecyl-methanol	(1)	43–43.8 (korrig.)	1.4442	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}\text{O}$ (579.0) Ber. C 82.96 H 14.27 Gef. C 82.41 H 14.11
Tritetradecyl-methanol	(2)	46.6–47 (korrig.)	1.4433	$\text{C}_{43}\text{H}_{88}\text{O}$ (621.1) Ber. C 83.14 H 14.28 Gef. C 82.98 H 14.38

⁷⁾ K. Hess u. R. Bappert, Liebigs Ann. Chem. 441, 149 [1925].

⁸⁾ F. L. Breusch u. S. Sokullu, Chem. Ber. 86, 683 [1953].

Fortsetzung der Tafel

	Darst. nach Reaktion	Schmp. ^a	<i>n</i> _D ²⁰	Analysen
Tripentadecyl-methanol	(2)	53.7–54.6 (korrig.)	1.4448	C ₄₆ H ₉₄ O (663.2) Ber. C 83.30 H 14.28 Gef. C 82.72 H 14.02
Trihexadecyl-methanol	(2)	56.2–57.3 (korrig.)	1.4461	C ₄₉ H ₁₀₀ O (705.2) Ber. C 83.44 H 14.29 Gef. C 83.46 H 14.66
Triheptadecyl-methanol	(1)	62–62.6 (korrig.)	1.4451	C ₅₂ H ₁₀₆ O (747.3) Ber. C 83.58 H 14.29 Gef. C 83.93 H 14.36
Trioctadecyl-methanol	(2)	64–64.8 (korrig.)	1.4472	C ₅₅ H ₁₁₂ O (789.4) Ber. C 83.68 H 14.30 Gef. C 83.70 H 14.60

Die ersten drei Glieder sind farblose, ölige Flüssigkeiten, die übrigen farblose Kristalle.
Die Mikroanalysen wurden vom Laboratorium Alfred Bernhardt, Mühlheim (Ruhr), ausgeführt.

133. Eugen Müller und Wolfgang Rundel: Untersuchungen an Diazomethanen, IV. Mitteil.¹⁾: Umsetzung von Diazomethan mit Methyl-[¹⁴C]-lithium

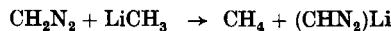
[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 6. April 1955)

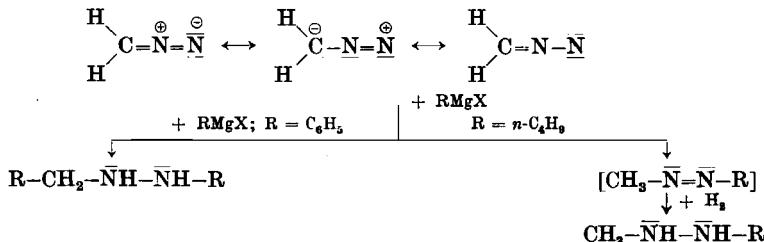
Meinem verehrten Freunde, „Meister“ Arndt, zu seinem 70. Geburtstag gewidmet. E. M.

Bei der Umsetzung von Diazomethan mit radioaktiv indiziertem Methyl-[¹⁴C]-lithium findet sich die gesamte Aktivität in dem entweichenden Methan. Damit ist der früher angenommene Mechanismus dieser Umsetzung als der einer reinen Ummetallierung bewiesen.

Vor kurzem hat der eine von uns mit D. Ludsteck¹⁾ berichtet, daß sich Methylolithium²⁾ mit Diazomethan unter Bildung einer explosiven Diazo-methylolithium-Verbindung quantitativ umsetzt gemäß der Bruttogleichung:



Dieses Verhalten steht in einem gewissen Gegensatz zu den früher von H. Staudinger³⁾ und H. Gilman⁴⁾ untersuchten Reaktionen des Diazomethans mit Grignard-Verbindungen, wobei durch eine endständige Addition von RMgX , sei es am Stickstoff oder an den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen des Diazomethans, substituierte Hydrazinderivate entstehen:



¹⁾ III. Mitteil.: E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954].

²⁾ Auch mit C_6H_5Li erhält man dasselbe $Li(CHN_2)$.

³⁾ Helv. chim. Acta 2, 619 [1919]; 5, 75 [1922]. ⁴⁾ J. org. Chemistry 3, 99 [1939].