

GERHARD GEISELER UND PETER RICHTER \*)

## Über die Harnstoffadduktbildung stellungsisomerer n-Alkanderivate

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig und der Organischen  
Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 15. Juni 1960)

*Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet*

Es wurden die stellungsisomeren n-Octadecanole, deren Acetate, die n-Octadecanone sowie die sich von ihnen ableitenden Oxime synthetisiert und sämtliche Verbindungen auf ihre Fähigkeit zur Harnstoffadduktbildung untersucht. Die Alkohole und Ketone bilden ohne Schwierigkeiten Addukte, von den Oximen und Estern nur jene, bei denen die funktionelle Gruppe in 2- oder 3-Stellung steht. Das Mol.-Verhältnis Gastmolekel: Harnstoff zeigt bei den Alkoholen und Ketonen eine bestimmte Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette, die zu deuten versucht wird.

Die Fähigkeit des Harnstoffs, mit geradkettigen Alkanen und verschiedenen endständigen Derivaten feste kristalline Addukte zu bilden, findet in zunehmendem Maße Anwendung bei analytischen Untersuchungen, insbesondere bei der Abtrennung solcher Verbindungen aus Substanzgemischen, deren restliche Bestandteile verzweigter oder cyclischer Natur sind. Hierbei wird zuweilen außer acht gelassen, daß dieser Weg der Trennung oft nur wenig selektiv ist und zu Fehlergebnissen führen kann. So z. B. glaubte FUCHS<sup>1)</sup> im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Gesetzmäßigkeiten bei der thermischen Chlorierung von Alkanen den Gehalt an endständigen Chloralkanen auf dem Wege über die Bildung ihrer Harnstoffaddukte bestimmen zu können. Daß hierbei auch in mehr oder minder großen Mengen die stellungsisomeren sekundären Chloride Addukte bilden, haben Untersuchungen von G. GEISELER und F. ASINGER<sup>2)</sup> eindeutig gezeigt. Es schien daher geboten, über die Adduktbildung stellungsisomerer Verbindungen in Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe und von ihrer Größe weitere klärende Versuche vorzunehmen. Zu diesem Zweck haben wir sämtliche n-Octadecanole, die entsprechenden Ketone, Oxime sowie die Acetate der Alkohole synthetisiert und auf ihre Fähigkeit zur Harnstoffadduktbildung untersucht. Die meisten der hergestellten Oxime und Ester sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

### HERSTELLUNG DER OCTADECANDERIVATE

Die Ketone wurden nach F. L. BREUSCH und F. BAYKUT<sup>3)</sup> aus den jeweils erforderlichen Carbonsäurechloriden und Alkylzinkjodiden gewonnen. Die Ausbeuten an Octadecanon-(4), insbesondere aber an Octadecanon-(2), waren nur sehr mäßig, weil

\*) Teil der Dissertat., Univ. Leipzig 1960.

<sup>1)</sup> W. FUCHS, IV. World Petrol Congress Sect. V/A Reprint 11 [1955].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 90, 1786 [1957].

<sup>3)</sup> Chem. Ber. 86, 684 [1953].

Tetradecyl- und Hexadecyl-zinkjodid sich nur schlecht bilden und beide in Toluol so wenig löslich sind, daß ihre Umsetzung mit den Säurechloriden höhere Temperaturen erforderte. Aus diesem Grunde wurden diese beiden Ketone aus den entsprechenden Alkoholen durch Oxydation mit Kaliumdichromat<sup>4)</sup> hergestellt. Die Alkohole waren durch Grignard-Synthese<sup>5)</sup> leicht zugänglich. Die übrigen Alkohole konnten ohne Schwierigkeiten durch Reduktion der Ketone mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>5,6)</sup> in Äther gewonnen werden. Die Reinigung der rohen Verbindungen erfolgte chromatographisch an Aluminiumoxyd bzw. Silicagel.

Die Octadecylacetate wurden durch Acetylierung der entsprechenden Alkohole in Gegenwart von Pyridin nach EINHORN<sup>7)</sup> gewonnen. Auch die Ester ließen sich in einfacher Weise chromatographisch über Aluminiumoxyd reinigen. In gleicher Weise wie die Acetate wurde für Vergleichszwecke das Benzoat des primären Octadecylalkohols hergestellt.

Die n-Octadecanonoxime waren am besten nach W. E. BACHMANN und C. H. BOATNER<sup>8)</sup> durch Einwirkung von Hydroxylamin-hydrochlorid auf die Ketone in Gegenwart von Pyridin zugänglich. Die Oximierung in alkoholisch-alkalischer Lösung nach S. KIPPING<sup>9)</sup> gab nur mäßig gute Ausbeuten. Die Einwirkung von freiem Hydroxylamin in wäßrig-natronalkalischer Lösung führte hier nicht zum Erfolg, obwohl sich dieser Weg bei der Herstellung von Octanonoximen als sehr brauchbar erwiesen hat<sup>10)</sup>. Die durch Adsorption an Aluminiumoxyd vorgereinigten Oxime konnten nach anschließender Vakuumdestillation sehr sauber erhalten werden.

Octadecanal ließ sich aus dem Stearinsäure-N-methylanilid durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid<sup>11)</sup> ohne Schwierigkeiten gewinnen.

#### HERSTELLUNG DER HARNSTOFFADDUKTE

Im allgemeinen werden die Harnstoffaddukte so hergestellt, daß man die einzuschließende Verbindung mit einer konz. methanolischen Harnstofflösung intensiv in Berührung bringt. Dieser Weg ist aber wenig erfolgreich oder führt überhaupt nicht zum Ziel, wenn die organische Substanz sich in Methanol nur schwer löst und die Bildungsgeschwindigkeit des Adduktes gering ist. So kam z. B. E. V. TRUTER<sup>12)</sup> zu dem Schluß, daß das Benzoat des primären n-Octadecanols mit Harnstoff kein Addukt bildet. Wir haben in diesem Fall versucht, durch Variation des Lösungsmittels zum Ziel zu gelangen. Lösungsmittel wie Pyridin, Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran und Cyclohexanol brachten keinen Erfolg, da sich in ihnen zu wenig Harnstoff löst. Als brauchbares Lösungsmittel für Harnstoff erwies sich dagegen Dimethylformamid, in dem jedoch wiederum die Octadecanderivate nur unzureichend löslich sind. Es gelang uns aber, das Harnstoffaddukt des primären n-Octadecanol-benzoats zu er-

4) M. L. SHERILL, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1990 [1930]; G. GEISELER, F. ASINGER und H. WIEN, Chem. Ber. **92**, 958 [1959].

5) F. L. BREUSCH und S. SOKULLU, Chem. Ber. **86**, 678 [1953].

6) R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1167 [1947].

7) A. EINHORN und F. HOLLANDT, Liebigs Ann. Chem. **301**, 95 [1898].

8) J. Amer. chem. Soc. **58**, 2097 [1936].

9) J. chem. Soc. [London] **63**, 452 [1893].

10) F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 485 [1959].

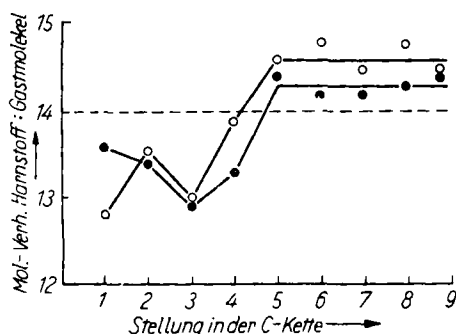
11) F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER und J. EIGEN, Angew. Chem. **65**, 525 [1953].

12) J. chem. Soc. [London] **1951**, 2416.

halten, als wir Gemische von Dimethylformamid und Äther verwendeten. Von den untersuchten Octadecanderivaten sind nur die Alkohole und Oxime gut in Methanol

Tab. 1. Harnstoffaddukte stellungsisomerer Octadecanderivate

| Eingeschlossene Verbindung | Stickstoffgehalt in Gew.-% | Mol.-Verhältnis eingeschl. Subst.: Harnstoff |
|----------------------------|----------------------------|--|
| Octadecan                  | 35.8                       | 1:14.0                                       |
| Octadecanol-(1)            | 35.1                       | 1:13.6                                       |
| Octadecanol-(2)            | 34.95                      | 1:13.4                                       |
| Octadecanol-(3)            | 34.6                       | 1:12.9                                       |
| Octadecanol-(4)            | 34.9                       | 1:13.3                                       |
| Octadecanol-(5)            | 35.55                      | 1:14.4                                       |
| Octadecanol-(6)            | 35.45                      | 1:14.2                                       |
| Octadecanol-(7)            | 35.45                      | 1:14.2                                       |
| Octadecanol-(8)            | 35.50                      | 1:14.3                                       |
| Octadecanol-(9)            | 35.55                      | 1:14.4                                       |
| Octadecanal                | 34.6                       | 1:12.8                                       |
| Octadecanon-(2)            | 35.1                       | 1:13.35                                      |
| Octadecanon-(3)            | 34.75                      | 1:13.0                                       |
| Octadecanon-(4)            | 35.55                      | 1:13.95                                      |
| Octadecanon-(5)            | 35.75                      | 1:14.6                                       |
| Octadecanon-(6)            | 35.8                       | 1:14.8                                       |
| Octadecanon-(7)            | 35.7                       | 1:14.5                                       |
| Octadecanon-(8)            | 35.8                       | 1:14.8                                       |
| Octadecanon-(9)            | 35.7                       | 1:14.5                                       |
| Octadecanon-(2)-oxim       | 36.3                       | 1:14.25                                      |
| Octadecanon-(3)-oxim       | 36.0                       | 1:13.75                                      |
| Octadecanon-(4)-oxim       | 22.8—16.0                  | 1:3.53—1.7                                   |
| Octadecanol-(2)-acetat     | 33.7                       | 1:13.5                                       |
| Octadecanol-(3)-acetat     | 32.0                       | 1:11.3                                       |
| Octadecanol-(1)-benzoat    | 35.15                      | 1:19.0                                       |



Abbild. 1. Abhängigkeit des Mol.-Verhältnisses Harnstoff: Gastmolekel von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette.

○ n-Octadecanone,      ● n-Octadecanole

löslich bzw. mischbar, so daß in üblicher Weise gearbeitet werden konnte. Die Ketone und Ester besitzen diese Eigenschaft nicht, weshalb hier die Untersuchungen auch mit Dimethylformamid als Lösungsmittel und außerdem unter Zusatz von Diäthyläther vorgenommen wurden. Aus dem Stickstoffgehalt der Addukte wurde das Mol.-Verhältnis zwischen Substanz und Harnstoff ermittelt. Die Verbindungen, von denen

in dieser Weise Harnstoffaddukte erhalten wurden, sind in Tab. I aufgeführt, während die Abhängigkeit des Mol.-Verhältnisses von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kette für die Ketone und Alkohole in Abbild. I dargestellt ist.

#### EINFLUSS DER STELLUNG DES SUBSTITUENTEN AUF DIE ADDUKTBILDUNG

Wie die Untersuchungen von E. TERRES und S. NATH SUR<sup>13)</sup> sowie G. GEISELER und F. ASINGER<sup>2)</sup> gezeigt haben, vermögen Alkanderivate mit nur räumlich kleinen Verzweigungen oder funktionellen Gruppen in der Kette mit Harnstoff durchaus Addukte zu bilden. Aus diesen Untersuchungen geht aber auch hervor, daß die Bildungstendenz um so weniger ausgeprägt ist, je näher diese Gruppen zur Molekülmitte angeordnet sind. Es war somit zu erwarten, daß sowohl die Ketone als auch die Alkohole Addukte bilden würden, da sich der Molekülquerschnitt gegenüber den Alkanen nur wenig, bei den Ketonen von 4.2 Å auf 4.5 Å und bei den Alkoholen auf 4.6 Å erhöht und somit bei einem Kanalquerschnitt des hexagonalen Harnstoffgitters von etwa 5.5 Å für die Gastmolekel ausreichend Platz zur Verfügung steht. Bei der Betrachtung von Abbild. 1 fällt auf, was bei den von E. TERRES und S. NATH SUR untersuchten Methyloctadecanen nicht sichtbar wird, daß das Mol.-Verhältnis, wenn die CO- bzw. OH-Gruppe vom Ende der Kette in die Mitte wandert, bis zur Stellung 4 unterhalb und etwa ab Stellung 5 oberhalb des für Octadecan gefundenen Wertes liegt. Das kleinste Mol.-Verhältnis besitzt das Addukt des zu den Octadecanonon isomeren Stearinaldehyds. Als Erklärung für dieses Verhalten müssen Wechselwirkungskräfte nicht nur zwischen den eingeschlossenen Gastmolekeln und den Harnstoffmolekeln, sondern auch zwischen den ersteren selbst angenommen werden. So ist es durchaus vorstellbar, daß die Ketone, insbesondere aber die Alkohole, das Bestreben haben, in den Kanälen des hexagonalen Harnstoffgitters zu assoziieren oder wenigstens lose H-Brücken auszubilden. Am leichtesten wird das den Isomeren möglich sein, bei denen die OH- bzw. CO-Gruppe am weitesten zum Kettenende hin orientiert ist. Der Assoziationseffekt führt zu einer Verringerung der freien Hohlräume im Addukt und damit zu einer Erniedrigung des Mol.-Verhältnisses. Außerdem wird hierbei der Anfang der Kohlenwasserstoffkette in die Rolle einer Seitenkette gedrängt, so daß es infolge Gitterstörungen zu einer weiteren Erniedrigung des Harnstoffgehaltes kommen kann. Von der 5-Stellung an wurden sowohl für Alkohole als auch Ketone höhere Harnstoffgehalte als erwartet gefunden, wie es ähnlich auch beim 10-Methyl-eicosan<sup>14)</sup> und beim Octadecylbenzoat der Fall ist. Offenbar sind die Wechselwirkungen zwischen den nunmehr als Seitenkette fungierenden OH- oder CO-Gruppen der Gastmolekel und den Harnstoffmolekeln so stark, daß ganz bestimmte feste Lagen im Kanal eingegangen werden, durch die größere Leerstellen resultieren als bei gewöhnlichen Harnstoffaddukten. Solche feste Lagen konnten bei Thioharnstoffaddukten bereits früher festgestellt werden<sup>15).</sup>

Die Oxime sollten, wie aus Betrachtungen an Kalottenmodellen zu folgern ist, ohne Schwierigkeiten zur Adduktbildung befähigt sein, da ihr maximaler Querschnitt bei

<sup>13)</sup> Brennstoff-Chemie **38**, 330 [1957].

<sup>14)</sup> R. W. SCHIESSLER und D. D. NEISSWENDER, J. org. Chemistry **22**, 697 [1957].

<sup>15)</sup> W. SCHLENK JR., Liebig's Ann. Chem. **573**, 142 [1951].

5.3 Å liegt und ihr Platzbedarf somit geringer als der eines Methylalkans (Querschnitt 5.7 Å) ist. Daß nur das Octadecanon-(2)-oxim und das Octadecanon-(3)-oxim definierte Addukte bilden und die übrigen nicht, muß wieder im Zusammenhang mit dem Assoziationsverhalten der Oxime gesehen werden. Nach G. GEISELER und J. FRUWERT<sup>16)</sup> liegen die Oxime im wesentlichen als Ringassoziate vor, wobei 6-Ringgebilde zu dominieren scheinen, aber auch 4-Ringgebilde infolge (OH...O)-Assoziation möglich sind. Assoziat dieser Form sollten, wenn die Oximgruppe sich in 2- oder 3-Stellung befindet, in der Lage sein, Addukte zu bilden, weil die dann als Seitenkette fungierende Methyl- bzw. Äthylgruppe zwar Gitterstörungen verursacht, aber die Adduktbildung nicht verhindert. Es muß also angenommen werden, daß die Adduktbildung mit den im Assoziationsgleichgewicht vorhandenen 4-Ring-Assoziaten beginnt und diese laufend auf Kosten der übrigen Ringassoziate nachgebildet werden, bis die Adduktbildung abgeschlossen ist. Die Umlagerungsenergie wird von der viel größeren Adduktbildungsenergie gedeckt. Bei Oximen, deren NOH-Gruppe jedoch weiter vom Molekülende entfernt ist, ist dieser Weg nicht möglich, weil dann die größere Alkylseitenkette den Molekülquerschnitt so stark vergrößert, daß aus diesem Grunde die Adduktbildung unmöglich wird. Aber auch die Aufspaltung der Assoziat in Monomere und deren Einbau in das hexagonale Harnstoffgitter mit der NOH-Gruppe als Seitenkette ist recht unwahrscheinlich, da die Energie zur Aufspaltung der Assoziat durch die Adduktbildungsenergie nicht gedeckt werden kann.

Eine besondere Rolle spielt das Octadecanon-(4)-oxim. Hier ergab sich kein konstantes sondern ein in weiten Grenzen schwankendes Mol.-Verhältnis. Aus den IR-Spektren der festen Niederschläge geht zwar eindeutig hervor, daß ein Teil des Oxims als echtes Harnstoffaddukt vorliegt. Auf Grund des ermittelten Harnstoffgehalts muß man jedoch das Vorhandensein einer zweiten wesentlich harnstoffärmeren Verbindung annehmen. Es ist bekannt<sup>17)</sup>, daß Harnstoff mit verschiedenen organischen Verbindungen Additionsverbindungen liefert, die keine Einschlußverbindungen sind und daher viel weniger Harnstoff enthalten. So bildet sich aus Adipinsäure und Harnstoff eine Verbindung im Mol.-Verhältnis 1 : 2, aus Adipinsäuredinitril und Harnstoff eine solche im Verhältnis 1 : 1. Kürzlich wurde nun berichtet<sup>18)</sup>, daß *syn*-Nitrofuraldoxim ebenfalls mit Harnstoff einen 1:1-Komplex bildet, während das entsprechende *anti*-Nitrofuraldoxim mit Harnstoff nicht reagiert. Wir vermuten daher, daß im Falle des Octadecanon-(4)-oxims auf Grund der geometrischen Isomerie zwei verschiedene Harnstoffaddukte entstehen, von denen nur eines eine Einschlußverbindung ist.

Die Tatsache, daß von den Acetaten der sekundären Octadecanole nur die beiden mit der Acetylgruppe in 2- und 3-Stellung zur Adduktbildung fähig sind, fügt sich bestens in das obige Bild ein. Die Estergruppe hat einen so großen Platzbedarf, daß sie als Seitenkette bei der Adduktbildung nicht fungieren kann. Liegt sie in der Richtung der Hauptkette, so ist die Adduktbildung solange möglich, als das in die Rolle einer Seitenkette hineingezwangene Ende einer Kohlenstoffkette nicht größer als die Äthylgruppe ist, was bei den Estern in 3-Stellung gerade eben noch zutrifft.

<sup>16)</sup> Z. physik. Chem. [NF.], im Druck.

<sup>17)</sup> W. SCHLENK JR., Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 [1949].

<sup>18)</sup> G. GEVER, J. org. Chemistry **23**, 754 [1958].

## INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Harnstoffaddukte sind in allerjüngster Zeit von verschiedenen Seiten infrarotspektroskopisch untersucht worden<sup>19)</sup>. Die Untersuchungen sind bisher jedoch ausnahmslos an Addukten von linearen Kohlenwasserstoffen oder deren endständigen Substitutionsprodukten durchgeführt worden. Übereinstimmend wurde gefunden, daß die Änderungen im Spektrum des Harnstoffs auf dessen Übergang vom tetragonalen zum hexagonalen Gittersystem beruhen. Hierbei werden die  $\text{NH}_2$ -Valenzbanden der Einschlußverbindungen gegenüber denen des reinen Harnstoffs deutlich verbreitert und außerdem nach kleineren Wellenzahlen verschoben, während die  $\text{NH}_2$ -Deformationsbanden eine Verschiebung in den höheren Frequenzbereich erfahren, sofern sie nicht starke Anteile von anderen Schwingungen enthalten. Dies spricht für eine Verstärkung der H-Brücken zwischen den Harnstoffmolekeln. Nach R. MECKE und W. KUTZELNIGG<sup>20)</sup> spielen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Gast- und den Wirtmolekeln eine nur sehr untergeordnete Rolle. Dies mag für gesättigte Kohlenwasserstoffe, nicht aber für ausgeprägt polare Verbindungen zutreffen. P. H. H. FISCHER und C. A. McDOWELL<sup>21)</sup> fanden bei der spektroskopischen Untersuchung von Addukten verschiedener Alkane der Reihe n-Heptan bis n-Hexadecan einen kontinuierlichen Übergang vom Spektrum des tetragonalen zu dem des hexagonalen Harnstoffs. Sie vermuten jedoch schon selbst, daß dieser Effekt in der Aufnahmetechnik begründet ist. Wir konnten bei der Aufnahme der Addukte der entsprechenden primären Bromide ganz ähnliche Effekte beobachten, die sofort ausblieben, als wir extrem trockene Substanzen verwendeten. Die Banden der eingeschlossenen Paraffinkohlenwasserstoffe sind wegen des stark im Überschuß vorhandenen polaren Harnstoffs kaum mehr als angedeutet und bieten daher nur wenig Anhaltspunkte für irgendwelche Wechselwirkungen zwischen Gast- und Harnstoffmolekeln. Größere Unterschiede könnten nur bei solchen Einschlußverbindungen auftreten, deren Gastmolekel gleichfalls stark polar ist. Wir haben daher mit Hilfe der Preßtechnik unter Verwendung von KCl als Einbettmittel die Infrarotspektren der Einschlußverbindungen sämtlicher Octadecanone untersucht, dies vor allem auch deshalb, weil die Lage der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Valenzbanden eine alternierende Abhängigkeit von der Stellung der CO-Gruppe in der Kette zeigt<sup>22)</sup>, die mit der alternierenden Abhängigkeit der Lage der CO-Valenzbande völlig parallel geht. Wie bei den Spektren der Paraffinaddukte sind auch hier nur die CH-Valenzbanden der Ketone sichtbar. Diese aber werden, wie die Zahlen der Tab. 2 erkennen lassen, deutlich durch die einschließenden Harnstoffmolekeln beeinflusst.

Es fällt auf, daß beim Octadecanon-(2) und Octadecanon-(9) keine Änderung der CH-Frequenzen durch die Adduktbildung hervorgerufen wird. Am stärksten ist der

<sup>19)</sup> A. A. V. STUART, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 906 [1956]; G. ILLUMINATI, G. GRASINI und M. SCROCCO, *Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* **24**, 435 [1958], ref. C. 1959, 14349; G. CAROT und B. CASU, *Riv. Combust.* **12**, 451 [1958]; R. MECKE und W. KUTZELNIGG, *Z. analyt. Chem.* **170**, 114 [1959]; G. B. BARLOW und P. J. CORISH, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 1706; P. H. H. FISCHER und C. A. McDOWELL, *Canad. J. Chem.* **38**, 187 [1960].

<sup>20)</sup> *Z. analyt. Chem.* **170**, 114 [1959].

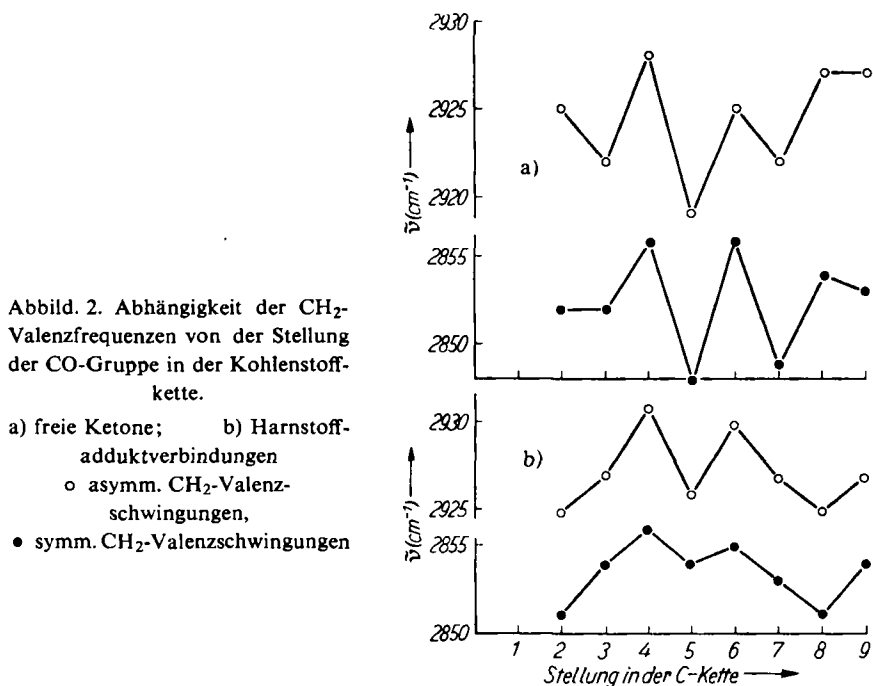
<sup>21)</sup> *Canad. J. Chem.* **38**, 187 [1960].

<sup>22)</sup> G. GEISELER, P. RICHTER und K. SCHMIEDEL, *Z. Elektrochem., i. Druck.*

Tab. 2. CH-Valenzschwingungen der freien und eingeschlossenen Octadecanone

|                 | reine Flüssigkeit                         |   | Harnstoffaddukt                           |   |
|-----------------|---|---|---|---|
|                 | CH <sub>2</sub> st, a<br>cm <sup>-1</sup> | CH <sub>2</sub> st, s<br>cm <sup>-1</sup> | CH <sub>2</sub> st, a<br>cm <sup>-1</sup> | CH <sub>2</sub> st, s<br>cm <sup>-1</sup> |
| Octadecanon-(2) | 2925                                      | 2852                                      | 2925                                      | 2851                                      |
| Octadecanon-(3) | 2922                                      | 2852                                      | 2927                                      | 2854                                      |
| Octadecanon-(4) | 2928                                      | 2856                                      | 2931                                      | 2856                                      |
| Octadecanon-(5) | 2919                                      | 2848                                      | 2926                                      | 2854                                      |
| Octadecanon-(6) | 2925                                      | 2856                                      | 2930                                      | 2855                                      |
| Octadecanon-(7) | 2922                                      | 2849                                      | 2927                                      | 2853                                      |
| Octadecanon-(8) | 2927                                      | 2854                                      | 2925                                      | 2851                                      |
| Octadecanon-(9) | 2927                                      | 2853                                      | 2926                                      | 2854                                      |

Unterschied beim Octadecanon-(5). Wie Abbild. 2 zeigt, ist der ausgesprochen alternierende Effekt der Valenzschwingungsfrequenzen in den Spektren der eingeschlossenen Ketone nur noch bei den mittelständigen Isomeren zu erkennen, während die



Frequenzänderung der Isomeren in 3- und 8-Stellung im entgegengesetzten Sinne verläuft. Damit ist ein weiterer Hinweis dafür gegeben, daß zwischen Gast- und Wirtsmolekel zwischenmolekulare Kräfte im feststellbaren Maße wirksam sind. G. CAROTI und B. CASU<sup>23)</sup> glaubten festgestellt zu haben, daß bei Addukten von Kohlenwasserstoffen die Frequenzen der CH-Valenzbanden nach kleineren Werten verschoben sind. Dies trifft offensichtlich für die vergleichbaren Banden der Ketone nicht zu.

<sup>23)</sup> Riv. Combust. 12, 451 [1958].

Erhitzt man eine in KCl eingebettete Einschlußverbindung über den Schmelzpunkt des Harnstoffs, so wird sie irreversibel zersetzt, d. h. nach dem Abkühlen tritt keine Rückbildung des Adduktes ein. Im Einbettmittel liegen in feiner Verteilung der tetragonale Harnstoff und die freie zuvor eingeschlossene Verbindung vor. Infolge der sehr feinen Verteilung werden die Harnstoffbanden dann besonders gut aufgelöst.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

#### *Herstellung der stellungsisomeren Octadecanderivate*

*Octadecanone*: In einer Stickstoffatmosphäre wurde eine Mischung aus 0.75 Mol *Alkyljodid*, 25 ccm Äthylacetat, 50 ccm Toluol und 98 g (1.5 Mol) pulv. Zink-Kupfer-Legierung (8% Cu) unter Erhitzen zur Reaktion gebracht. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und nach der Zugabe von 50–100 ccm Toluol die Lösung von der überschüssigen Legierung in einen zweiten mit 50 ccm Toluol gefüllten Kolben abgehebert. Hierzu wurden 0.5 Mol *Fettsäurechlorid* mit dem gleichen Volumen Toluol verdünnt gegeben. Dabei wurde die Mischung durch Kühlen unter  $+8^{\circ}$  gehalten. Nach 1 stdg. Rühren wurde die Additionsverbindung durch Zugabe von 375 ccm Wasser sowie 75 ccm 20-proz. Schwefelsäure zersetzt und alsdann 1 l Toluol hinzugefügt. Das aus der Toluolschicht gewonnene Keton wurde darauf über eine 50 cm hohe, mit 500 g Aluminiumoxyd gefüllte Säule chromatographisch gereinigt. Als Eluierungsmittel diente ebenfalls Toluol. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. n-Octadecanone

| Keton           | Alkyljodid      | Säurechlorid         | Ausb.<br>% d. Th. | Schmp.° | $n_D^{20}$ |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------|---------|------------|
| Octadecanon-(2) | Hexadecyljodid  | Acetylchlorid        | 22                | 51      | 1.4310     |
| Octadecanon-(3) | Äthyljodid      | Palmitinsäurechlorid | 83                | 51.5    | 1.4300     |
| Octadecanon-(4) | Tetradecyljodid | Buttersäurechlorid   | 59                | 46      | 1.4302     |
| Octadecanon-(5) | Butyljodid      | Myristinsäurechlorid | 83                | 45      | 1.4304     |
| Octadecanon-(6) | Dodecyljodid    | Capronsäurechlorid   | 80                | 45      | 1.4298     |
| Octadecanon-(7) | Hexyljodid      | Laurinsäurechlorid   | 84                | 44      | 1.4296     |
| Octadecanon-(8) | Decyljodid      | Caprylsäurechlorid   | 85                | 45      | 1.4302     |
| Octadecanon-(9) | Octyljodid      | Caprinsäurechlorid   | 78                | 46      | 1.4300     |

*Octadecanal*: Zu einer Lösung von 40 g (0.11 Mol) *Stearinsäure-N-methylanilid* in 250 ccm absol. Äther wurden unter Eiskühlung und Rühren 500 ccm einer gesätt. Lösung von Lithiumaluminiumhydrid in absol. Äther tropfenweise zugegeben. Nach 8 stdg. Rühren bei  $0^{\circ}$  wurde das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch Zugabe von 40 ccm Äthylacetat zersetzt, der Kolbeninhalt darauf in 1 l 10-proz. Salzsäure gegossen und die wäßrige Schicht ausgeäthert. Die Hauptmenge des aus der Ätherlösung erhaltenen Rückstandes siedete bei  $160^{\circ}/0.01$  Torr. Ausb. an Aldehyd 72% d. Th., Schmp.  $42^{\circ}$ .

#### *Octadecanole*

1. *Grignard-Synthese*: 38 g (1.6 Mol) Magnesiumspäne wurden in üblicher Weise mit 1.5 Mol *Alkylbromid* umgesetzt und in die eisgekühlte Grignard-Lösung eine Lösung von 1.5 Mol *Aldehyd* im gleichen Volumen Äther hinzugegeben. Nach 1 stdg. Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch über Eis aufgearbeitet und die rohen Alkohole bei 0.2 Torr destilliert.

2. *Reduktion der Octadecanone mit Lithiumaluminiumhydrid*: In einem mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehenen 2-l-Dreihalskolben wurden in 1200 ccm absol. Äther 20 g (0.52 Mol) feinpulverisiertes *Lithiumaluminiumhydrid* suspendiert. Dazu wurde eine



Lösung von 40 g (0.15 Mol) *Octadecanon* in 700 ccm absol. Äther langsam tropfenweise zugegeben und bei Raumtemperatur noch zwei Tage gerührt. Durch vorsichtiges Zugeben von 40 ccm Methanol wurde das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid zersetzt und schließlich der Kolbeninhalt in 2 l eisgekühlte 10-proz. Salzsäure gegossen. Die aus den Ätherschichten isolierten rohen Alkohole erstarrten beim Abkühlen. Sie wurden in Petroläther gelöst und über Silicagel chromatographisch gereinigt. Zum Eluieren diente Methanol. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4. n-Octadecanole

| Alkohole        | Ausgangsstoffe                       | Ausb.<br>% d. Th. | Schmp.° | $n_D^{20}$ |
|-----------------|--------------------------------------|-------------------|---------|------------|
| Octadecanol-(2) | Hexadecylbromid<br>+ Acetaldehyd     | 71                | 50      | 1.4376     |
| Octadecanol-(3) | Octadecanon-(3)                      | 84                | 49      | 1.4373     |
| Octadecanol-(4) | Tetradecylbromid<br>+ n-Butyraldehyd | 74                | 49      | 1.4366     |
| Octadecanol-(5) | Octadecanon-(5)                      | 87                | 50      | 1.4362     |
| Octadecanol-(6) | Octadecanon-(6)                      | 86                | 51      | 1.4360     |
| Octadecanol-(7) | Octadecanon-(7)                      | 87                | 51      | 1.4362     |
| Octadecanol-(8) | Octadecanon-(8)                      | 85                | 52      | 1.4377     |
| Octadecanol-(9) | Octadecanon-(9)                      | 90                | 59      | 1.4386     |

#### Octadecanonoxime

1. *Herstellung in alkalisch-alkoholischer Lösung*: Eine Mischung aus 27 g (0.1 Mol) *Octadecanon*, 28 g (0.4 Mol) *Hydroxylamin-hydrochlorid*, 28 g (0.5 Mol) Kaliumhydroxyd und 300 ccm absol. Äthanol wurde 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, darauf in 1 l Wasser gegossen und die Lösung nach Neutralisation ausgeäthert. Nach chromatographischer Vorreinigung konnten die Oxime durch Vakuumdestillation (Sdp.<sub>0.01</sub> 140°) sehr rein erhalten werden.

2. *Herstellung in Pyridin-Lösung*: Eine Mischung von 40 g (0.15 Mol) *Octadecanon*, 31 g (0.45 Mol) *Hydroxylamin-hydrochlorid*, 60 ccm (0.75 Mol) Pyridin und 150 ccm Methanol wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, darauf vom Lösungsmittel soviel abdestilliert, bis die Temperatur auf 90° angestiegen war, und der Rückstand wie oben aufgearbeitet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tab. 5. n-Octadecanonoxime

|                      | Darst.-<br>Methode | Ausb.<br>% d. Th. | Schmp.° | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $n_D^{25}$ |
|----------------------|--------------------|-------------------|---------|------------|------------|------------|
| Octadecanon-(2)-oxim | alkalisch          | 60                | 48(55)  |            |            | 1.4467     |
| Octadecanon-(3)-oxim | alkalisch          | 62                | 44(55)  |            |            | 1.4475     |
| Octadecanon-(3)-oxim | Pyridin            | 81                | 44(55)  |            |            | 1.4473     |
| Octadecanon-(4)-oxim | alkalisch          | 59                | 38(55)  |            |            | 1.4468     |
| Octadecanon-(5)-oxim | alkalisch          | 58                |         | 0.8698     | 1.4618     | 1.4465     |
| Octadecanon-(6)-oxim | alkalisch          | 54                |         | 0.8679     | 1.4613     | 1.4460     |
| Octadecanon-(7)-oxim | alkalisch          | 56                |         | 0.8670     | 1.4612     | 1.4458     |
| Octadecanon-(8)-oxim | Pyridin            | 78                |         | 0.8658     | 1.4610     | 1.4610     |
| Octadecanon-(9)-oxim | Pyridin            | 77                |         | 0.8660     | 1.4618     | 1.4465     |

Die Schmelzpunkte gelten nur für frisch destillierte Präparate. Nach mehrmonatigem Aufbewahren liegen sie wesentlich höher (eingeklammerte Zahlen). Die ursprünglichen Werte

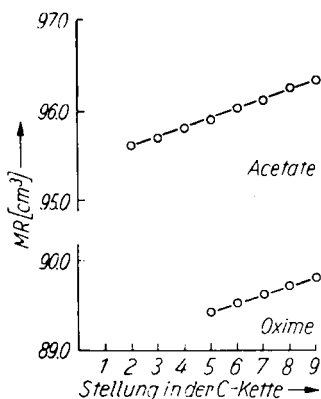
werden aber wieder erhalten, wenn man die Substanzen 1 Stde. oberhalb der Schmelztemperatur erhitzt.

**Octadecylacetate:** Zu einer Lösung von 31 g (0.1 Mol) *Octadecanol* in 160 ccm Pyridin (2 Mol) und 160 ccm Chloroform ließ man langsam unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 55 g (0.7 Mol) *Acetylchlorid* in 50 ccm Chloroform zutropfen. Nach weiterem 3 stdg. Rühren wurde der Kolbeninhalt langsam in eine eisgekühlte Mischung von 75 ccm konz. Schwefelsäure in 600 ccm Wasser gegossen. Die chromatographische Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) der rohen in Petroläther gelösten *Octadecylacetate* führte zu wasserklaren, ziemlich viskosen Flüssigkeiten in Ausbeuten von 75–80% d. Th. (Tab. 6).

Tab. 6. Octadecylacetate

| Acetat des       | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$            |
|------------------|------------|-----------------------|
| Octadecanols-(1) | Schmp. 32° | 1.4380 ( $n_D^{25}$ ) |
| Octadecanols-(2) | 0.8597     | 1.4395                |
| Octadecanols-(3) | 0.8591     | 1.4397                |
| Octadecanols-(4) | 0.8584     | 1.4400                |
| Octadecanols-(5) | 0.8589     | 1.4407                |
| Octadecanols-(6) | 0.8588     | 1.4415                |
| Octadecanols-(7) | 0.8580     | 1.4414                |
| Octadecanols-(8) | 0.8568     | 1.4415                |
| Octadecanols-(9) | 0.8562     | 1.4417                |

Die Molrefractionen der isomeren Oxime und Acetate zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette (Abbild. 3).



Abbild. 3. Abhängigkeit der Molrefraktion der Oxime und Acetate von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Kohlenstoffkette

#### Herstellung und Analyse der Harnstoffaddukte

Die Adduktbildung erfolgte mit gesättigten Harnstofflösungen in Methanol bzw. Dimethylformamid, denen, wenn erforderlich, geeignete Mengen Äther zugesetzt waren.

Zur Ermittlung des Mol.-Verhältnisses Gast/Wirt wurde der Stickstoffgehalt des Adduktes nach der KJELDAHL-Methode bestimmt. Bei den Oximen ergibt sich die auf ein Mol Substanz entfallende Molzahl Harnstoff zu:

$$x = \frac{M \cdot P - 1400}{2800 - 60 P}$$

Hierin bedeuten  $M$  = Molekulargewicht des Oxims und  $P$  Gew.-% N im Addukt. Alle Stickstoffbestimmungen wurden doppelt und außerdem an zwei unabhängig voneinander hergestellten Addukten vorgenommen. Der mittlere relative Fehler des Stickstoffgehaltes schwankte maximal um 0.2%.

Tab. 7. Herstellung der Harnstoffaddukte

| Organische Komponente<br>1 oder 2 g | gesättigte Harnstofflösung<br>Lösungsmittel | ccm | Ätherzusatz<br>ccm |
|-------------------------------------|---|-----|--------------------|
| Octadecanone                        | Methanol                                    | 20  | 2                  |
|                                     | Dimethylformamid                            | 40  | 5                  |
| Octadecanole                        | Methanol                                    | 40  | —                  |
| Octadecylacetate                    | Methanol                                    | 20  | —                  |
|                                     | Dimethylformamid                            | 40  | 5                  |
| Octadecanonoxime                    | Methanol                                    | 40  | —                  |

#### *Infrarotspektroskopische Untersuchungen*

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma CARL ZEISS, Jena, vorgenommen. Zur Herstellung der Preßlinge dienten etwa 400 mg KCl und 1 bis 3 mg der betreffenden Substanz. KCl wurde deshalb genommen, weil sein Brechungsindex und der der Addukte sehr ähnlich sind und damit Streulichtverluste weitgehend vermieden werden. Die thermische Zersetzung der Addukte im Preßling erfolgte mittels einer Vorrichtung, ähnlich der von R. LONGWORTH und H. MORAWETZ<sup>24)</sup> angegebenen.

<sup>24)</sup> Chem. and Ind. 1955, 1470.

## RUDOLF CRIGEE und HERMANN HÖVER

### Cyclobutan-tetracarbonsäuren-(1.2.3.4)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 22. Juni 1960)

*Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag*

Durch Ozonabbau von Truxillsäuren konnten 3 der 4 möglichen Cyclobutan-tetracarbonsäuren-(1.2.3.4) hergestellt werden.

Als eventuelle Ausgangsstoffe zur Herstellung der Cyclobutadien-tetracarbonsäure interessierten uns die entsprechenden *gesättigten* Tetracarbonsäuren (Ia–d), die erstaunlicherweise bis 1959 noch nicht beschrieben waren<sup>1)</sup>. Erst kürzlich konnte

<sup>1)</sup> Alle Literaturangaben, nach denen die Synthese von Cyclobutan-tetracarbonsäuren geglückt sei, wurden später widerlegt: J. OWEN und J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] 1932, 1424; 1933, 1225; S. RANGANATHAN, J. Indian chem. Soc. 13, 419 [1936]; E. B. REID und M. SACK, J. Amer. chem. Soc. 73, 1985 [1951]; E. B. REID, Chem. and Ind. 1953, 846.