

Der Einfluß der Kohlenwasserstoffreste bei der Autoxydation langkettiger Ketone

Von ROLF SCHÖLLNER, WOLFGANG KIRCHBERG und MANFRED MÜHLSTÄDT

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Ketone Pentadecanon-4, -6 und -8 wurden dargestellt und in Gegenwart von Äthanol und Protonen autoxydiert. Aus der quantitativen Bestimmung der Spaltprodukte konnten Rückschlüsse auf den Einfluß der Kohlenwasserstoffreste bei der Autoxydation der Ketone gezogen werden. Die Reaktionsfähigkeit der unsymmetrischen Ketone ist höher als die der symmetrischen. Der Sauerstoffangriff erfolgt bei den unsymmetrischen Ketonen bevorzugt an der α -ständigen CH_2 -Gruppe des kürzeren Kohlenwasserstoffrestes.

Die Oxydation der Ketone über die α -Ketonhydroperoxyde zu den Carbonsäuren spielt bei der Paraffinoxydation eine entscheidende Rolle. Die Untersuchungen von W. LANGENBECK und W. PRITZKOW^{1,2)}³⁾ zeigen, daß geradkettige Kohlenwasserstoffe von Sauerstoff nach dem Gesetz der statistischen Verteilung angegriffen werden. Durch Homolyse und Heterolyse der entstehenden Hydroperoxyde bilden sich hauptsächlich Ketone. Die Ketone wiederum bilden während der Oxydation α -Hydroperoxyde, die in Gegenwart geringer Mengen Säuren oder durch thermische Zersetzung Aldehyde und Säuren als Spaltprodukte ergeben⁴⁾. Die Aldehyde werden über die Stufe der Persäuren zu Carbonsäuren weiteroxydiert. Entsprechend der statistischen Verteilung des Sauerstoffangriffes entlang der Kohlenstoffkette entstehen die verschiedenen möglichen Ketone in gleichen Mengen.

Wie besonders E. LEIBNITZ⁵⁾ zeigen konnte, entspricht das Spektrum der gebildeten Fettsäuren nicht der angenommenen Gleichwertigkeit der

¹⁾ W. LANGENBECK u. W. PRITZKOW, Chem. Techn. **2**, 116 (1950); **4**, 391 (1952).

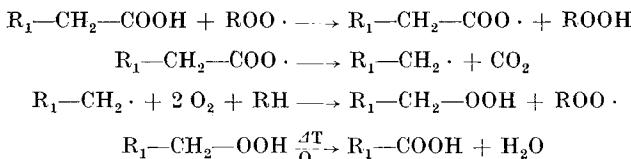
²⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1956).

³⁾ W. PRITZKOW u. A. SCHUBERTH, Chem. Ber. **93**, 1725 (1960).

⁴⁾ W. PRITZKOW, Chem. Ber. **87**, 1668 (1954); **88**, 572 (1955).

⁵⁾ E. LEIBNITZ, W. HAGER, G. HEINZE, W. HERRMANN, R. KAISER, O. MITTELSTAEDT, H. MOLL u. H. SCHLIEF, J. prakt. Chem. [4] **1**, 337 (1954).

CH_2 -Gruppen. Besonders auffällig ist die Anreicherung niederer Fettsäuren, die durch die zusätzliche β -Oxydation der Fettsäuren⁶⁾ sowie deren oxydative Decarboxylierung⁷⁾ erklärt wird.



Die Rolle der Ketonoxydation bei der Bildung der einzelnen Fettsäuren wurde unseres Wissens bisher nicht berücksichtigt und die Gleichberechtigung beider zur Ketogruppe benachbarter CH_2 -Gruppen nicht angezweifelt.

Die bisherigen Arbeiten über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen, Olefinen, substituierten Aromaten, Ketonen und Äthern berücksichtigten den aktivierenden Einfluß der funktionellen Gruppe. In α -Stellung zu den genannten aktivierenden Gruppen greift der Sauerstoff bevorzugt an. E. H. FARMER⁸⁾ prägte bei den Olefinen den Begriff des α -Methylenmechanismus. Die Arbeiten über die Oxydation der Olefine und besonders der ungesättigten Fettsäureester präzisierten unsere Kenntnis über die Rolle der Doppelbindung, aber auch über den Einfluß benachbarter bzw. weit entfernter funktioneller Gruppen.

H. P. KAUFMANN⁹⁾ untersuchte die Wirkung verschiedener funktioneller Gruppen bei der Oxydation von Linolensäurederivaten. Er bestimmte die Oxydationsgeschwindigkeit von Linolensäurechlorid, -amid, -ester und Linolensäure selbst. Aus den unterschiedlichen Werten schloß er, daß Chlor durch seinen stark positiven Effekt eine erhöhte Reaktionsbereitschaft bewirkt. Er ergänzte damit die Auffassung, daß die funktionellen Gruppen bis zum 9. oder 10. C-Atom der Kohlenwasserstoffkette Einfluß nehmen.

Unsere Arbeiten¹⁰⁾¹¹⁾ zeigten den geringen Einfluß der Estergruppe bei der Oxydation von Ölsäureester. Die quantitative Bestimmung der durch saure oder Fe^{++} -induzierte Spaltung des Ölsäurehydroperoxydkonzentrates entstehenden Aldehyde und Aldehydsäureester ergab, daß die zur Doppelbindung benachbarten CH_2 -Gruppen infolge der annähernd symmetrischen Stellung der Doppelbindung für den Angriff des Sauerstoffs gleichwertig sind.

⁶⁾ E. LEIBNITZ, W. HERRMANN, W. HAGER, G. HEINZE, R. KAISER, O. MITTELSTAEDT, H. MOLL u. H. SCHLIEF, J. prakt. Chem. [4] 6, 145 (1958).

⁷⁾ B. V. EROFEER u. N. J. MITSKEWITSCH, Ber. Akad. Wiss. Beloruss. SSR (russ.) 1, 96 (1957).

⁸⁾ E. H. FARMER, Trans. Faraday Soc. 38, 340 (1942); 42, 228 (1946).

⁹⁾ H. P. KAUFMANN u. E. GULINSKY, Fette, Seifen, Anstrichmittel 64, 599 (1962).

¹⁰⁾ R. SCHÖLLNER, R. HERZSCHUH u. M. MÜHLSTÄDT, Z. Chem. 3, 27 (1963).

¹¹⁾ Veröffentlichung in Vorbereitung.

In Fortführung unserer Arbeiten suchten wir eine Antwort auf die Frage, ob die zur Doppelbindung oder anderen aktivierenden Gruppen benachbarten CH₂-Gruppen in jedem Falle gleichberechtigt sind oder die Länge der Kohlenwasserstoffketten einen Einfluß auf die Radikalbildung nimmt. Da die Darstellung von Olefinen mit definierter Stellung der Doppelbindung innerhalb der C-Kette auf Schwierigkeiten stößt, führten wir Untersuchungen an langkettigen Ketonen mit variierter Stellung der Ketogruppe aus.

Pentadecanon-4, Pentadecanon-6 und Pentadecanon-8 wurden dargestellt und der Oxydation in Gegenwart von Alkohol und Protonen unterworfen. Durch quantitative Bestimmung der Spaltprodukte gestattete diese Methode¹²⁾, Aussagen über die Aktivität der benachbarten CH₂-Gruppen zu treffen.

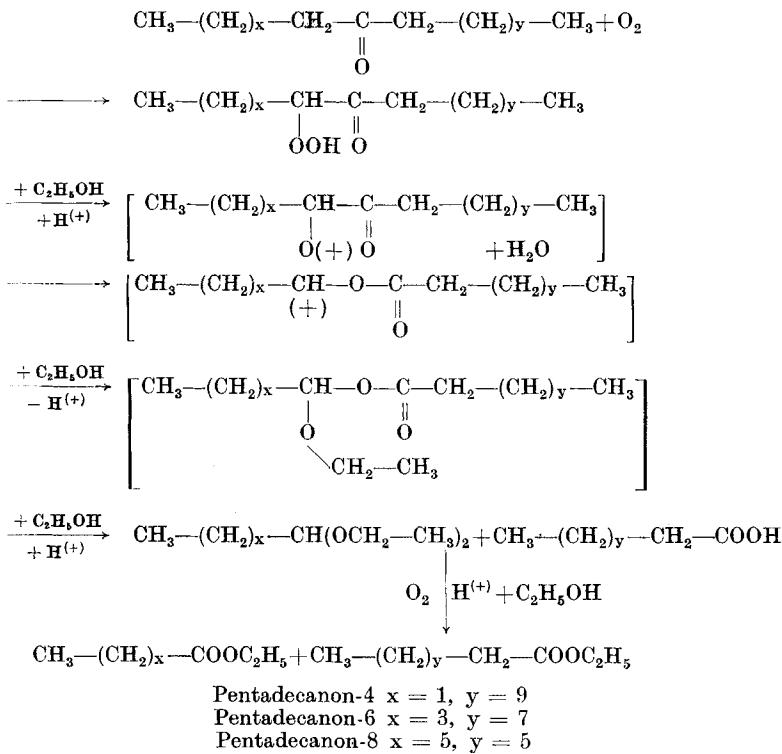
Die saure Spaltung der Ketonhydroperoxyde führte zu den entsprechenden Aldehyden und Carbonsäuren⁴⁾. Die als Halb- oder Vollacetale vorliegenden Aldehyde unterlagen langsam fortschreitender Oxydation. Die Carbonsäuren wurden teilweise verestert. Die unvollständige Veresterung der Carbonsäuren führte zu Nebenreaktionen, die an der CO₂-Entwicklung und dem Auftreten niederer Carbonsäuren erkennbar waren.

Der nach der Sauerstoffbegasung der Ketone erhaltene Rückstand wurde fraktioniert, destilliert und gaschromatographisch untersucht. Die Identifizierung der entstandenen Aldehyde erfolgte über die 2,4-Dinitrophenylhydrazone und deren chromatographische Trennung an Al₂O₃. Die Säuren wurden durch Umsetzung mit p-Phenylphenacylbromid und chromatographische Trennung der gebildeten p-Phenylphenacylester identifiziert. Die Säuren wurden nicht quantitativ erfaßt, da ihre Auftrennung im Gaschromatographen auf Grund ihrer hohen Siedepunkte an dem uns zur Verfügung stehenden Gerät Schwierigkeiten bereitete. Die Fettsäureester wurden einerseits durch Verseifung in die Säuren überführt und deren p-Phenylphenacylester chromatographisch getrennt. (Die einzelnen Zonen sind bei UV-Bestrahlung sehr gut als blaue Fluoreszens-Bänder sichtbar.) Weiterhin wurden mit Hilfe der Gaschromatographie und geeigneter Testsubstanzen die Ester durch Vergleich der Retentionszeiten bzw. der Retentionsvolumina identifiziert, wobei auch die quantitative Zusammensetzung ermittelt wurde.

Die Hauptkomponenten der Ketonoxydation sowie deren quantitative Verteilung werden in den drei Diagrammen (Abb. 1–3) wiedergegeben (Auswertung der gaschromatischen Ergebnisse).

¹²⁾ W. TREIBS u. R. SCHÖLLNER, Chem. Ber. 94, 42 (1961).

Die Oxydation der Ketone und deren saure Spaltung mit anschließender oder gleichzeitiger Veresterung verläuft nach folgendem Schema:



Aus Pentadecanon-8, dem symmetrischen Keton, müßten der Önanth- und Caprylsäureäthylester entstehen. Die quantitative Auswertung der erhaltenen Ester ergab folgende Zusammensetzung:

0,6 g Capronsäureäthylester	= 0,004 Mol
2,4 g Önanthsäureäthylester	= 0,016 Mol
1,8 g n-Heptylalkohol	= 0,013 Mol
4,3 g Caprylsäureäthylester	= 0,025 Mol

Die Capronsäure entstand durch oxydative Decarboxylierung der Önanthsäure. In gleichem Umfange sollte aus Caprylsäure die Önanthsäure gebildet werden. Überraschend war das Auftreten einer größeren Menge n-Heptylalkohol. Dies findet seine Erklärung durch die Bildung von Persäure im Reaktionsmedium. Aus Pentadecanon-8 entstand durch eine BAYER-VILLIGER-Reaktion der Caprylsäure-n-heptylester und durch anschließende Umesterung mit Äthylalkohol zusätzlich Caprylsäureäthylester und freier n-Heptylalkohol.

Unter Berücksichtigung der BAYER-VILLIGER-Reaktion (erkennbar an der Menge n-Heptylalkohol) und der oxydativen Decarboxylierung (gebildeter Capronsäureäthylester) bildeten sich 0,013 Mol Caprylsäureäthylester durch

Persäureoxydation und 0,016 Mol Caprylsäureäthylester und 0,016 Mol Önanthsäureäthylester durch die Ketonoxydation. Bei dem symmetrischen Keton Pentadecanon-8 sind folglich beide CH_2 -Gruppen gleichberechnet.

Bei den unsymmetrischen Ketonen entstehen als Hauptprodukte nicht 2, sondern mindestens 4 Ester. Beim Pentadecanon-6 wurden die hochsiedenden Ester Capryl-, Pelargon- und Caprinsäureäthylester quantitativ erfaßt, während die niedrig siedenden Ester Capron- und Valeriansäureäthylester durch die vorherige Alkoholdestillation teilweise mitgerissen wurden und dadurch nicht quantitativ bestimmt werden konnten. Durch An-

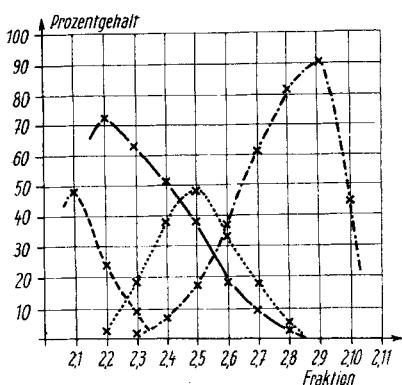
Abb. 1. Die prozentuale Verteilung der Fettsäureester in den einzelnen Fraktionen des oxydierten Pentadecanons-8.

— Capronsäureäthylester
--- Önanthsäureäthylester
..... n-Heptylalkohol
- - - Caprylsäureäthylester

griff des Sauerstoffes an der CH_2 -Gruppe der längeren Kette entstanden Pelargonsäure- und Capronsäureäthylester, während sich durch Angriff an der kürzeren Kette Caprinsäure- und Valeriansäureäthylester bildeten. — n-Amylalkohol konnte ebenfalls isoliert werden, während der höher siedende n-Nonylalkohol im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar war. Offensichtlich erfolgte die BAYER-VILLIGER-Reaktion ebenfalls gerichtet an der zur Ketogruppe kürzeren Kohlenwasserstoffkette. — Die quantitative Bestimmung der höher siedenden Ester ergab:

$$\begin{aligned} 2,6 \text{ g Caprylsäureäthylester} &= 0,015 \text{ Mol} \\ 18,9 \text{ g Pelargonsäureäthylester} &= 0,102 \text{ Mol} \\ 21,6 \text{ g Caprinsäureäthylester} &= 0,108 \text{ Mol} \end{aligned}$$

Mit der Annahme, daß gleiche Mengen Caprin- und Pelargonsäure decarboxyliert wurden, ergibt sich ein Verhältnis von 0,123 Mol Caprinsäureäthylester zu 0,102 Mol Pelargonsäureäthylester. Die nachweisbare Menge n-Amylalkohol betrug etwa 1,0 g = 0,012 Mol. Unter Berücksichtigung der BAYER-VILLIGER-Reaktion ergibt sich ein Verhältnis von 0,111 Mol Caprinsäureäthylester zu 0,102 Mol Pelargonsäureäthylester. Die CH_2 -Gruppe an der kürzeren Kohlenwasserstoffkette wird leichter oxydativ angegriffen.



Noch deutlicher wird dies bei der Sauerstoffbegasung des Pentadecanons-4. Die entstandenen Essigsäure- und Propionsäureäthylester konnten aus schon beschriebenem Grunde nicht quantitativ erfaßt werden. Die Auswertung der Gaschromatogramme ergab, daß unter den hochsiedenden Bestandteilen nicht nur Laurin-, Undecyl- und Caprinsäureäthylester auf-

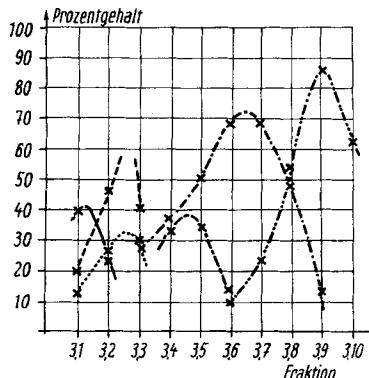


Abb. 2. Die prozentuale Verteilung der Fettsäureester in den einzelnen Fraktionen des oxydierten Pentadecanons-6

- Valeriansäureäthylester
- Amylalkohol
- · · Capronsäureäthylester
- Caprylsäureäthylester
- Pelargonsäureäthylester
- Caprinsäureäthylester

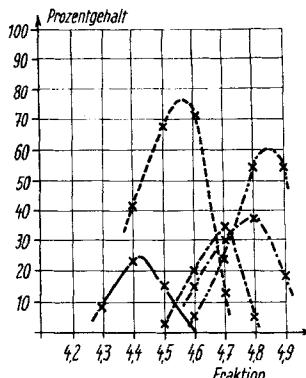


Abb. 3. Die prozentuale Verteilung der Fettsäureester in den einzelnen Fraktionen des oxydierten Pentadecanons-4.

- Caprylsäureäthylester
- Pelargonsäureäthylester
- Caprinsäureäthylester
- Undecylsäureäthylester
- Laurinsäureäthylester

traten. Infolge der größeren Menge Umsetzungsprodukt konnten auch meßbare Anteile von Pelargon- und Caprylsäureäthylester nachgewiesen werden. Folgende Zusammensetzung der Ester wurde ermittelt:

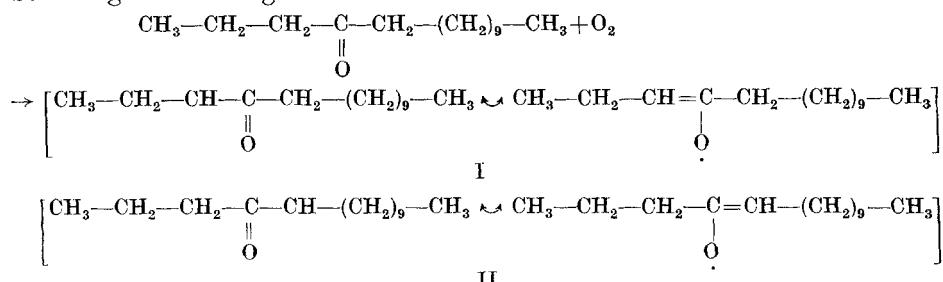
$$\begin{aligned}
 0,5 \text{ g Caprylsäureäthylester} &= 0,003 \text{ Mol} \\
 1,8 \text{ g Pelargonsäureäthylester} &= 0,010 \text{ Mol} \\
 2,5 \text{ g Caprinsäureäthylester} &= 0,013 \text{ Mol} \\
 13,7 \text{ g Undecylsäureäthylester} &= 0,064 \text{ Mol} \\
 21,6 \text{ g Laurinsäureäthylester} &= 0,095 \text{ Mol}
 \end{aligned}$$

Unter Beachtung des Anteils der oxydativen Decarboxylierung ergibt sich angenähert ein Verhältnis von 0,121 Mol Laurinsäureäthylester zu 0,064 Mol Undecylsäureäthylester (ohne Berücksichtigung der BAYER-VILLIGER-Reaktion).

Die zur Ketogruppe benachbarte C—H-Bindung mit kürzerer Kohlenstoffkette wird leichter angegriffen.

Die Dissoziationsenergie der C—H-Bindung hängt neben dem Einfluß der aktivierenden Ketogruppe ebenfalls von den angrenzenden Kohlenwasserstoffketten ab.

Die Fähigkeit zur radikalischen Spaltung einer C—H-Bindung wird von verschiedenen Faktoren beeinflußt. Die Ursache der leichten Abspaltung eines Wasserstoffatoms in α -Stellung zur Doppelbindung oder Phenylgruppe läßt sich auf den induktiven Effekt der aktivierenden Gruppe sowie auf die Bildung mesomeriestabilisierter Radikale zurückführen. In gleichem Maße trifft dies für die Ketone zu. Gleichzeitig übt die Kohlenwasserstoffkette einen induktiven Einfluß aus. Offensichtlich führt die beiderseitige Beeinflussung der verschiedenen Kohlenwasserstoffreste bei langkettigen unsymmetrischen Ketonen und die daraus resultierende Ladungsverteilung zur bevorzugten Bildung des mesomeriestabilisierten Radikals I.



Folgende Resultate ergaben sich aus unseren Versuchen: Je unsymmetrischer die Stellung der Carbonylgruppe in einem langkettigen Keton, desto bevorzugter erfolgt der Angriff des Sauerstoffes am kürzeren Kohlenwasserstoffrest, desto größer ist die Reaktionsbereitschaft des Ketons gegenüber Sauerstoff. Je symmetrischer die Stellung der Carbonylgruppe in einem langkettigen Keton, desto gleichmäßiger werden die beiden benachbarten CH₂-Gruppen von Sauerstoff angegriffen, und gleichzeitig verringert sich die Reaktionsbereitschaft der α -ständigen CH₂-Gruppen gegenüber Sauerstoff.

Die verminderte Reaktionsfähigkeit der symmetrischen Ketone gegenüber Sauerstoff konnte durch einen Vergleich der Gesamtumsätze von Pentadecanon-8 und Pentadecanon-4 bestätigt werden.

Pentadecanon-8:

eingesetzte Menge	=	130 g
umgesetzte Menge	=	17,3 g
Begasungszeit	=	30 Tage
Prozentualer Umsatz	=	13%.

Pentadecanon-4:

eingesetzte Menge = 210 g
 umgesetzte Menge = 73,9 g
 Begasungszeit = 32 Tage
 Prozentualer Umsatz = 37,3%.

Die vorstehenden Versuchsergebnisse bestätigen die Vermutung, daß im Verlauf der Paraffinoxidation eine gerichtete Ketonoxydation, an der die unsymmetrischen Ketone stärker beteiligt sind, zu einer Verschiebung des Fettsäurespektrums beiträgt. Ähnliche Ergebnisse wurden von uns bei der quantitativen Bestimmung der im Autoxydationsprozeß entstehenden Hydroperoxyde des Linolsäureesters festgestellt. Wir werden in Kürze darüber berichten.

Herrn Dr. Hickethier danken wir für die Ausführung der gaschromatographischen Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der Ausgangsprodukte

Pentadecanon-8 wurde nach einem von I. KENNER und F. MORTON¹³⁾ beschriebenen Verfahren aus dem Bleisalz der Caprylsäure gewonnen und die Caprylsäure durch Oxydation von n-Octanol in 15proz. KOH-Lösung mit Kaliumpermanganat dargestellt¹⁴⁾.

Schmp.: 43,5°; Sdp.: 290—292°; Sdp.₂₋₃: 121—123°.

Lit.¹⁵⁾: Schmp. 43,5°; Sdp.: 291,5°.

Die Darstellung des Pentadecanon-6 erfolgte nach F. L. BREUSCH und F. BAYKUT¹⁶⁾ aus n-Amyljodid und Caprinsäurechlorid.

Das erhaltene Keton wurde im Ölpumpenvakuum über eine Vigreuxkolonne fraktioniert.

Ausbeute: 60—70% d. Th.; Schmp.: 32,5°, Lit.¹⁵⁾: Schmp.: 33,5°.

Pentadecanon-4 wurde analog aus n-Propyljodid und Laurinsäurechlorid dargestellt.

Schmp.: 33°, Sdp._{1,2}: 111—112°, Lit.¹⁵⁾: Schmp.: 33,5°.

2. Die Autoxydation der Ketone

130 g Pentadecanon-8 wurden nach der Methode von W. TREIBS und R. SCHÖLLNER¹²⁾ in 1,5 Liter absolutem Äthanol, dem katalytische Mengen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt waren, 30 Tage unter UV-Bestrahlung bei einer Badtemperatur von 75° mit Sauerstoff begast. Nach Abbruch der Autoxydation wurde das Reaktionsgemisch mit Natriumbicarbonat neutralisiert und nach Abdestillation des Äthanols über eine Füllkörperkolonne der Rückstand fraktioniert destilliert (s. Tab. 1).

Unter gleichen Bedingungen wurden 108 g Pentadecanon-6 36 Tage und 210 g Pentadecanon-4 32 Tage mit Sauerstoff begast.

Die Ergebnisse der Destillation zeigt Tab. 1.

¹³⁾ J. KENNER u. F. MORTON, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 453 (1939).

¹⁴⁾ Methoden der organ. Chemie (HOUBEN-WEYL), 4. Aufl., Bd. VIII, 407 (Verlag Georg Thieme, Stuttgart).

¹⁵⁾ BEILSTEINS Handbuch der organ. Chemie 1, E III/1, 2921—2922.

¹⁶⁾ F. L. BREUSCH u. F. BAYKUT, Chem. Ber. **86**, 684 (1953).

3. Darstellung und Reinigung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone

Acet-, Propion-, Butyr-, Valer-, Capron- und Önanthaldehyd konnten aus der alkoholischen Fraktion bzw. dem alkoholhaltigen Nachlauf isoliert werden. Die Darstellung aller 2,4-Dinitrophenylhydrazone erfolgte mit einer 0,4proz. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid in 2n-Salzsäure nach H. BAUER und H. MOLL¹⁷⁾. Nach Zugabe der salzauren Lösung zur alkoholischen Fraktion wurde durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols die Lösung konzentriert. Der Niederschlag wurde durch Schütteln filtrierbar. Die Chromatographie erfolgte an Al_2O_3 (Greiz-Döla, Aktivitätsstufe III neutral) mit Benzol.

4. Darstellung und Reinigung der p-Phenylphenacylester¹⁸⁾¹⁹⁾

Das jeweilige Fettsäureestergemisch wurde mit n/10 Kalilauge verseift, durch Kochen mit p-Phenylpenacylbromid wurden die Ester hergestellt und diese durch Chromatographie gereinigt. Das benötigte Silicagel wurde durch Eluieren mit Aceton und anschließendem Trocknen an der Luft aktiviert. Das farblose Estergemisch wurde in Benzol/Petroläther (1:1) gelöst, unter leichtem Druck auf die Säule gegeben und mit genügend großem Lösungsmittelreservoir bei 1 atü Druck unter UV-Bestrahlung entwickelt, bis sich am Kopf der Säule unterhalb der stark fluoreszierenden Schicht getrennte blaue Zonen ausbildeten. Diese wurden herausgeschnitten, mit Aceton eluiert und anschließend nochmals chromatographiert.

5. Gaschromatographische Bestimmung der Carbonsäureester

Die Gaschromatogramme wurden mit einem Gerät GC 011 angefertigt.

Säulenlänge: 2,50 m; Stationäre Phase: 25% Apiezon und 2% Natriumcapronat; Trägersubstanz: Sterchamol; Schleppgas: H_2 , Arbeitstemperatur: 210—260°.

6. Umsetzungsprodukte von Penta decadon-8

Verbindung	Menge	charakterisiert als	Schmp.	Lit. ¹⁸⁾ ²⁰⁾ Schmp.
Acetaldehyd	3,4 g	2,4-Dinitrophenylhydrazone	167°	168°
Capronaldehyd	0,02 g	2,4-Dinitrophenylhydrazone	103°	104°
Önanthaldehyd	0,05 g	2,4-Dinitrophenylhydrazone	106°	106—108°
Önanthsäureäthylester	2,4 g	p-Phenylphenacylester	61,5°	62°
Caprylsäureäthylester	4,3 g	p-Phenylphenacylester	67°	67°

Gaschromatographische Bestimmung:

Verbindung	Menge	Vorkommen i. d. Frakt.	Retentionsvolumina	
			gem. Wert	gem. Wert Testsub.
Caprylsäureäthylester	4,3 g	2,5—2,10	Rv_{260° 408 cm ³ 411 cm ³	Rv_{260° 407 cm ³
n-Heptylalkohol (Sdp. ₁₂ : 76°, Lit. Sdp. ₁₁ : 76,7°)	1,8 g	2,2—2,8	Rv_{210° 439 cm ³ 442 cm ³	Rv_{210° 452 cm ³

¹⁷⁾ H. BAUER u. H. MOLL, „Die organische Analyse“, 4. Auflage Leipzig 1960. S. 226 (Akad. Verlagsges. Geest u. Portig KG).

¹⁸⁾ N. L. DRAKE u. J. BRONITSKY, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3718 (1930).

¹⁹⁾ J. G. KIRCHNER, A. N. PRATER u. A. J. HAAGEN-SCHMITH, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**, 31 (1946).

²⁰⁾ Organic Reagents for Organic Analysis Essex/England, 1950.

7. Umsetzungsprodukte von Pentadecanon-6

Verbindung	Menge	charakterisiert als	Schmp.	Lit. ¹⁸⁾ ²⁰⁾ Schmp.
Acetaldehyd	2,1 g	2,4-Dinitrophenylhydrazon	167°	168°
Butyraldehyd	0,03 g	2,4-Dinitrophenylhydrazon	122—123°	123°
Valeraldehyd	0,05 g	2,4-Dinitrophenylhydrazon	107°	107,6°
Pelargonaldehyd	0,02 g	2,4-Dinitrophenylhydrazon	94°	96°
Valeriansäureäthylester	—	p-Phenylphenacylester	68°	68,5°
Capronsäureäthylester	—	p-Phenylphenacylester	65°	65°

Gaschromatographische Bestimmung:

Verbindung	Menge	Vorkommen i. d. Frakt.	Retentionsvolumina	
			gem. Wert	gem. Wert Testsub.
Capronsäureäthylester	—	3,1—3,3	Rv _{210°} 121,5 cm ³ 118,5 cm ³ 117,5 cm ³	Rv _{210°} 119,2 cm ³
Caprylsäureäthylester	2,6 g	3,4—3,6	Rv _{260°} 231 cm ³	Rv _{260°} 226 cm ³
Pelargonsäureäthylester	18,9 g	3,5—3,9	Rv _{260°} 329 cm ³ 330 cm ³ 327 cm ³	Rv _{260°} 326 cm ³
Caprinsäureäthylester	21,6 g	3,6—3,10	Rv _{260°} 411 cm ³ 413 cm ³ 402 cm ³ 406 cm ³ 407 cm ³	Rv _{260°} 407 cm ³
n-Amylalkohol	1,0 g	3,1—3,2	Rv _{210°} 51,5 cm ³ 50,0 cm ³	Rv _{210°} 51,5 cm ³

8. Die Umsetzungsprodukte von Pentadecanon-4

Verbindung	Menge	charakterisiert als	Schmp.	Lit. ^{18) 20)} Schmp.
Acetaldehyd	3,4 g	2,4-Dinitrophenylhydrazon	166,5°	168°
Propionaldehyd	1,1 g	2,4-Dinitrophenylhydrazon	155°	155°
Undecylaldehyd	—	2,4-Dinitrophenylhydrazon	94°	96°
Essigsäureäthylester	—	p-Phenylphenacylester	111°	111°
Propionsäureäthylester	—	p-Phenylphenacylester	102°	102°
Undecylsäureäthylester	—	p-Phenylphenacylester	69°	69°
Laurinsäureäthylester	—	p-Phenylphenacylester	82°	84°

Gaschromatographische Bestimmung:

Verbindung	Menge	Vorkommen i. d. Frakt.	Retentionsvolumina	
			gem. Wert	gem. Wert Testsub.
Caprylsäureäthylester	0,5 g	4,3—4,5	Rv _{260°} 229 cm ³ 233 cm ³ 221 cm ³	Rv _{260°} 226 cm ³
Pelargonsäureäthylester	1,8 g	4,4—4,7	Rv _{240°} 193,5 cm ³ 198,5 cm ³	Rv _{240°} 194,6 cm ³
Caprinsäureäthylester	2,5 g	4,6—4,8	Rv _{240°} 294 cm ³ 318 cm ³	Rv _{240°} 303 cm ³
Undecylsäureäthylester	13,7 g	4,5—4,8	Rv _{240°} 424 cm ³ 433 cm ³ 463 cm ³	Rv _{240°} 451 cm ³
Laurinsäureäthylester	21,6 g	4,6—4,8	Rv _{240°} 642 cm ³ 663 cm ³	Rv _{240°} 659 cm ³

Tabelle 1

Übersicht über die Endergebnisse der Destillation der Reaktionsprodukte bei der Autoxydation von a) Pentadecanon-8, b) Pentadecanon-6, c) Pentadecanon-4

Fraktionsnummer	Sdp. _{11,5 mm} in °C	Menge in Gramm	n_{D}^{20}
a) Pentadecanon-8			
2,1	59—61	1,0	1,4139
2,2	71	0,5	1,4166
2,3	72—73	0,9	1,4169
2,4	74—76	1,5	1,4172
2,5	76	1,0	1,4178
2,6	79—81	0,8	1,4187
2,7	81—83	0,6	1,4193
2,8	91—92	2,4	1,4202
2,9	92—114	1,0	1,4243
2,10	114—120	1,2	1,4302
2,11	120—126	2,2	1,4344
		13,4	
b) Pentadecanon-6			
3,1	36—39	2,1	1,4092
3,2	39—40	1,4	1,4103
3,3	78—100	0,6	1,4226
3,4	100	0,8	1,4254
3,5	100—105	2,2	1,4246
3,6	105—108	12,5	1,4261
3,7	110—112	8,0	1,4267
3,8	112—116	3,5	1,4275
3,9	116—120	11,2	1,4284
3,10	120—126	9,3	1,4299
		51,6	
c) Pentadecanon-4			
4,1	52—56	2,7	1,4190
4,2	56—58	1,8	1,4208
4,3	60—64	2,1	1,4223
4,4	90—95	0,7	1,4277
4,5	100—105	1,0	1,4291
4,6	116—120	0,9	1,4308
4,7	120—130	1,3	1,4332
4,8	90—100 bei 1 mm	30,2	1,4362
4,9	100—105 bei 1 mm	8,0	
		45,7	

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1964.