

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ
COMITETUL GEOLOGIC
—
STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 42

SINTEZE ÎN SERIA HIDROCARBURILOR
SUPERIOARE LINIARE ȘI RAMIFICATE

DE

DR. ING. MILTIADE D. FILIPESCU

BUCUREȘTI 1955

356



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

REPUBLICA POPULARĂ ROMÂNĂ
COMITETUL GEOLOGIC
STUDII TECHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

Chimie

Nr. 4

SINTEZE ÎN SERIA HIDROCARBURILOR
SUPERIOARE LINIARE ȘI RAMIFICATE

DE

DR. ING. MILTIADE D. FILIPESCU

BUCUREȘTI 1955



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

INTRODUCERE

— Scopul lucrării de față a fost găsirea unei metode comode de preparare a hidrocarburilor superioare liniare și mai ales a celor cu un număr de carbon fără săt în moleculă.

Aceste din urmă se obțin mai greu, deoarece prin metodele obișnuite de preparare (Kolbe, Würtz) se obțin numai hidrocarburi cu un număr par de carbon; metodele celelalte, care se bazează pe reducerea acizilor sau derivațiilor halogenăti (Krafft Clemmensen), nu au decit o utilizare limitată, deoarece atât acizii, cit și derivații halogenăti cu un număr impar de atomi de carbon, se obțin totașă de greu ca însăși hidrocarburile.

De aceea, dintre hidrocarburile superioare cu număr impar de carboni, foarte puține au fost sintetizate pînă acum: astfel dela nonacosan $C_{29}H_{60}$ pînă la tetracosan $C_{40}H_{82}$ n-au fost sintetizate decit heptatriacontanul și pentatriacontanul; celelalte au fost numai izolate sau identificate în diferite amestecuri naturale.

Pentru acest motiv încercările noastre s-au îndreptat în special asupra preparării hidrocarburilor din această serie, și am ales ca metodă de lucru, metoda Grignard.

S-a lucrat cu derivați magnezieni cu 18 și 29 atomi de carbon, pe care i-am condensat cu cetone, aldehyde-esteri și cloruri acide; din modul de prelucrare și randamentele obținute s-au tras concluzii asupra posibilității de utilizare a acestor derivați în prepararea hidrocarburilor.

Lucrarea cuprinde trei părți: prima parte, în care s-a făcut condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu ciclohexanonă pentru a se ajunge la tetracosan, a doua parte, în care același derivat magnezian a fost condensat cu aldehyda-ester: oxo-nonan-carbonic, obținindu-se octacosanul, și ultima parte, în care s-a încercat condensarea derivațiilor magnezieni cu 18 și 29 atomi de carbon cu cloruri acide, preparindu-se astfel nonacosenul-nonacosanul, tritriacontanul, metiltetracontanul și heptatriacontanul.

Rezultatele obținute ne-au făcut să propunem o metodă pentru prepararea hidrocarburilor superioare, liniare și ramificate, în special a celor cu un număr impar de atomi de carbon, care sunt greu accesibile pe alte căi.





Institutul Geologic al României

I. PREPARAREA TETRACOSANULUI $C_{24}H_{50}$

A) CONSIDERAȚIUNI GENERALE

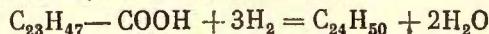
Această hidrocarbură este cunoscută încă dela 1882, cind F. KRAFFT¹⁾ o prepară plecind dela *n*-hexil-*n*-heptadecil-cetona, pe care o tratează cu PCl_5 , iar diclorura formată o reduce în tub închis cu HI și fosfor roșu la $240^\circ C$. El găsește un $pt = 51,1^\circ C$ și $pf_{15} = 243^\circ C$.

P. LEVENE²⁾ în 1915 o prepară din nou prin metoda Würtz, plecind dela iodura de didecan: $pt = 54^\circ C$, $pf_{15} = 237 - 240^\circ C$.

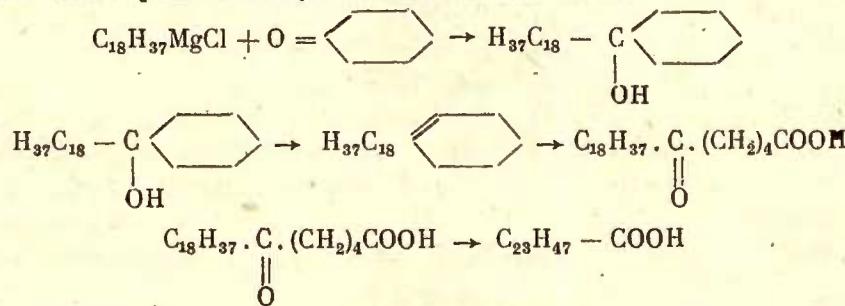
Mai târziu A. MÜLLER și W. SAVILLE³⁾, plecind tot dela *n*-hexil-heptadecil-cetona, obțin tetracosanul prin reducerea cetonei după metoda Clemmensen, cu unele modificări în condițiile de lucru. Ei găsesc un punct de topire de $51^\circ C$.

În afara de sintezele de mai sus, tetracosanul a mai fost obținut și prin extracție și separare din diferite amestecuri de hidrocarburi (petrol, gădroane de cărbuni).

Noi am preparat această hidrocarbură prin reducerea acidului tetracosanic cu acid iodhidric și fosfor roșu la $240^\circ C$ în tub închis:



La rîndul său, acidul tetracosanic a fost preparat prin condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu ciclohexanonă, deshidratarea alcoolului terțiar obținut, ruperea ciclului prin oxidare și reducerea acidului cetonic:



¹⁾ F. KRAFFT. Ber. 15; 1718 (1882).

²⁾ P. A. LEVENE. J. Biol. Chem. 18, 478 (1914); 20, 528 (1915).

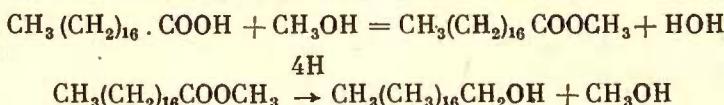
³⁾ A. MÜLLER. J. Chem. Soc. 127, 599 (1925).



Prima parte a acestei sinteze, adică prepararea 1-octadecil-ciclohexenei, a fost făcută de către SUIDA și GEMMASMER¹⁾ care, urmărind prepararea de compuși ciclohexanici cu catenă parafinică, hidrogenează catalitic cicloolefina de mai sus, obținind octadecil-ciclohexanul. Ei nu izolează alcoolul oxi-octadecil-ciclohexan, ci produsul brut obținut la condensare îl supun deshidratării, iar cicloolefina este separată din acest amestec prin distilare.

Pentru partea a doua a acestei sinteze, adică oxidarea cicloolefinei și reducerea acidului cетonic, a trebuit să ne mulțumim să lucrăm numai după indicații generale de literatură.

In lucrarea de față am pornit de la acidul stearic, din care am preparat alcoolul octadecilic prin esterificare și reducerea grupei carboxil:

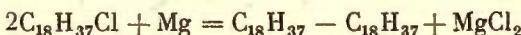


Esterificarea s-a făcut la rece în prezența HCl gazos, separându-se esterul prin distilare, iar reducerea grupului carboxil s-a făcut la presiune ridicată cu hidrogen, în prezența unui catalizator de cupru-crom preparat după ATKINS²⁾.

Alcoolul octadecilic a fost trecut în clorură de octadecil prin tratare cu acid clorhidric gazos în prezența clorurii de zinc, după o rețetă a lui A. GAYER³⁾, care prepară în acest mod clorura de cetil.

Derivatul halogenat a fost trecut în derivat magnezian și condensat cu ciclohexanonă. Prepararea derivatului magnezian și condensarea lui cu cетona ciclică sunt operațiile-cheie ale sintezei de față, căci randamentele cе se obțin aici sunt hotărîtoare pentru continuarea operațiilor în condiții bune.

In cazul de față, cu toate precauțiile luate, n-am reușit să depășim randamentul de 20—25% în alcool terțiar, fapt care ne-a făcut ca în celealte sinteze să înlocuim cyclohexanonă. Greutăți destul de mari am întâmpinat deasemenea la separarea alcoolului terțiar din mediul de condensare, deoarece, pe lîngă reacția principală, mai au loc și alte reacții. Astfel, derivatul halogenat printr-o reacție Würtz, reacționează cu el însuși și dă naștere la hexatriaconan:



iar derivatul magnezian neinrat în reacție dă cu apă: octadecanul, aşa că la sfîrșitul condensării avem următorul amestec: derivat halogenat neinrat în reacție, alcool terțiar, hexatriaconan și octadecan. Cel mai ușor se separă hexatriaconanul, care este insolubil în mediul de reacție la cald, iar alcoolul terțiar se separă de ceilalți compoziți prin distilare fracționată și recristalizare din diferiți solvenți.

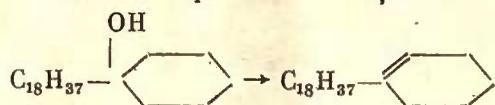
¹⁾ H. SUIDA. *Ber.* 1168 (1930).

²⁾ ATKINS. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1091 (1931).

³⁾ A. GAYER. *Helvetica Chemica Acta.* 20, 1462 (1937).

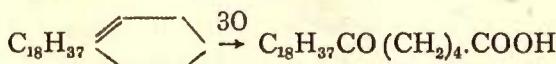


Pentru obținerea olefinei s-a supus alcoolul terțiar deshidratării:



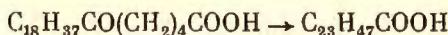
In aceste operații cele mai bune rezultate s-au obținut cu bisulfat de sodiu; rezultate slabe s-au obținut atât cu acid sulfuric, cât și cu acid *p*-toluen-sulfonic.

Oxidarea cicloolefinei la acid s-a făcut cu permanganat de potasiu în mediu neutru:

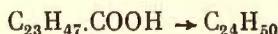


Operația prezintă unele greutăți la separarea acidului ceton, din cauza precipitatului de MnO_2 , care se formează, obținindu-se randamente slabe.

Reducerea acidului ceton merge însă foarte bine după CLEMMENSEN, dacă se introduce în reacție o cantitate mică de toluen și acid acetic pentru solubilizarea acidului:



Ultima operație din această serie, reducerea acidului tetracosanic la hidrocarbură:



s-a făcut după KRAFFT¹⁾ cu acid iodhidric și fosfor roșu în tub închis la 240°C . Operația merge destul de ușor dar cu randamente slabe, 30–40%.

B) PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. PREPARAREA STEARATULUI DE METIL: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$

Intr-un balon de doi litri s-a cîntărit 250 g sonit cu $\text{pt} = 65 - 66^\circ\text{C}$ și s-a tratat cu 1000 cm³ alcool metilic. În acest amestec se introduce 30 g de acid clorhidric gazos uscat, timp de patru ore. Pe măsura introducerii acidului clorhidric, sonitul se dizolvă treând în ester. Pentru a completa reacția se incălzește încă două ore pe baie de apă cu refrigerent ascendent. Se îndepărtează alcoolul metilic neintrat în reacție prin distilare pe baie de apă, iar reziduul rămas în balon se dizolvă în eter de petrol, se trage într-o pîlnie de separare, se neutralizează cu o soluție de bicarbonat 10%, din nou cu apă, se separă și se usuca pe sulfat de sodiu calcinat. Solventul se îndepărtează prin distilare, iar reziduul se distilă în vid.

Fracțiunea care distilă între $175 - 178^\circ\text{C}$ la 3 mm este esterul metilic al acidului stearic cu $\text{pt} = 39 - 40^\circ\text{C}$.

Se obțin 180 g ester cu un randament de 72% față de sonit,

¹⁾ Op. citat.



2. PREPARAREA ALCOOLULUI OCTADECILIC: $C_{18}H_{37}-OH$

Intr-un autoclav de înaltă presiune, cu o capacitate de un litru, s-a introdus 200 g stearat de metil și 12 g oxid de Cu-Cr. Se introduce apoi hidrogen pînă la 200 atm., se agită mecanic, se incălzește pînă la 240°C. Se menține la această temperatură patru ore, în care timp presiunea se ridică la 340 atm.; se lasă să se răcească, presiunea ajungind la 142 atm.

Produsul brut scos din autoclav se curăță la suprafață de catalizator și se supune distilării în vid; alcoolul distilă între 186—190°C la 5 mm.

Catalizatorul rămas în balonul de distilare se recuperează și se utilizează pentru o nouă operație.

Pentru purificare, alcoolul obținut este supus unei noi distilări, prințindu-se numai fracțiunea care distilă între 186—188°C la 5 mm. Se obțin 150 g alcool cu pt = 59°C.

3. PREPARAREA CLORURII DE OCTADECIL: $C_{18}H_{37}Cl$

170 g alcool octadecilic se tratează într-un balon de 500 cm³ cu 2 grame clorură de zinc calcinată proaspăt, încălzindu-se pe baie de ulei la 180—190°C. Cînd alcoolul a devenit lichid se introduce un curent de acid clorhidric gazos timp de 20 ore.

După răcire se dizolvă în eter de petrol, se trece într-o pilnie de separare, unde se tratează cu 30 g acid sulfuric concentrat, agitindu-se un sfert de oră. Se lasă să stea cîteva ore, mai bine pînă la două zile, se separă cele două straturi, se tratează cu 200 cm³ apă, se agită ușor, lăsindu-se să stea peste noapte. Se separă apa și operația se repetă. Soluția eterică se tratează cu sulfat de sodiu calcinat. Se filtrează și se îndepărtează eterul pe baie de apă. Reziduul se distilă în vid. Clorura de octadecil distilă între 170—172°C la 3 mm. Se redistilă. Se obține 180 g derivat halogenat cu pt = 19,5°C. Randament 88%. S-a controlat puritatea prin dozarea clorului după STEFANOV:

Clor găsit, 12,9%.

Clor calculat din formula $C_{18}H_{37}Cl$, 12,5%.

4. PREPARAREA OCTADECIL-CICLOHEXANOLULUI: $C_{18}H_{37}-\text{CH(OH)}-\text{C}_6\text{H}_{11}$

Intr-un balon perfect uscat, de 500 cm³, cu git larg, se introduce 1,8 g strujitură de magneziu și un cristal de iod. Se închide balonul cu un dop prevăzut cu refrigerent, tub de clorură de calciu și pilnie de picurare, și se incălzește pe baie de apă la 40—50°C. Se dizolvă 20 g de clorură de octadecil în puțin eter absolut și se introduc mici porțiuni din această soluție în balon, prin pilnia de picurare, pînă ce tot magneziul este acoperit. Cînd eterul a ajuns la fierbere se introduce o picătură de bromură de etil, iodul se decolorizează și reacția pornește.



Soluția de clorură de octadecil rămasă se tratează cu 100 cm³ eter absolut și se introduce în pilnia de picurare, picurindu-se în mod continuu peste magneziu. Din cînd în cînd se agită cîte puțin. După patru ore aproape tot magneziul este consumat, temperatura în baie menținindu-se între 40 – 50° C. Se lasă să se răcească.

Odată preparat derivatul magnezian, s-a trecut la condensarea acestuia cu ciclohexanonă.

În soluția eterică, preparată mai sus și răcită într-o baie cu apă și ghiață, se picură o soluție de 10% de ciclohexanonă în eter absolut. Tot timpul se agită puternic. Se mai lasă încă o oră pe baie, apoi se descompune complexul format cu apă și acid clorhidric diluat. Se neutralizează și se separă apa. Se filtrează; pe filtru rămîne hexatriaconanul cu pt = 76°C. Filtratul se usucă pe clorură de calciu, se evaporă eterul și se distilă în vid. Se obțin trei fracțiuni: prima între 160 – 190°C la 5 mm cu pt = 54 – 57°C, a doua între 190 – 228°C la 5 mm și cu pt = 53,5°C, și a treia, care distilă între 228 – 233°C la 5 mm cu pt = 47 – 48°C.

Toate trei fracțiuni au fost supuse analizei elementare, primele două fiind amestecuri de alcool și bromură, iar ultima fiind alcoolul căutat, care, după recristalizări în eter de petrol, a dat la analiză următorul rezultat:

31,68 mg substanță; 14,83 mg CO₂; 38,39 mg H₂O.

Găsit:

$$\text{H} = 13,56\%$$

$$\text{C} = 81,63\%$$

La formula brută a alcoolului C₂₄H₄₈O corespunde:

$$\text{H} = 13,63\%$$

$$\text{C} = 81,82\%$$

Cantitatea de alcool obținută, 5 g. Rândament, 20%.

5. PREPARAREA 1-OCTADECIL-CICLOHEXENEI: C₁₈H₃₇

10 g alcool terțiar au fost amestecate într-un balon cu 4 g bisulfat de sodiu, încălzindu-se pe baie de ulei la 170°C, timp de opt ore. După terminare, se dizolvă în eter de petrol, se filtrează, iar substanța rămasă se distilă în vid.

Olefina distilă între 209 – 210°C la 3 mm și este lichidă la temperatură obișnuită.

La analiza elementară s-a obținut:

32,62 mg substanță; 102,71 mg CO₂; 40,16 mg H₂O.

Găsit:

$$\text{H} = 13,77\%$$

$$\text{C} = 85,87\%$$



Din formula $C_{24}H_{46}$ s-a calculat:

$$H = 13,77\%$$

$$C = 86,23\%$$

Cantitatea obținută, 7 g. Randament, 70%.

Spre deosebire de SUIDA și GEMMASMER¹⁾, care dau pentru această olefină $\rho_f = 179 - 180^\circ C$ la 3 mm, noi am găsit o valoare mai ridicată.

$\begin{array}{c} O \\ || \\ C_{18}H_{37}C(CH_2)_4COOH \end{array}$

6. PREPARAREA ACIDULUI CETO-TETRACOSANOIC: $C_{18}H_{37}C(CH_2)_4COOH$

5 g olefină s-au introdus într-un balon de un litru prevăzut cu agitator mecanic și s-au tratat cu 5 g MnO_4K dizolvate în 250 cm³ apă, încălzindu-se la 40–50°C, sub agitare puternică, timp de 24 ore. Se filtrează. Amestecul de acid ceto-tetracosanoic și MnO_2 de pe filtru se trece într-un aparat Soxlet, unde acidul cetonic se extrage cu alcool absolut. Se recristalizează din alcool și apoi din eter de petrol.

Se obține o substanță albă solidă cu pt = 96–97°C, care la analiza elementară a dat:

$$32,05 \text{ mg substanță; } 88,60 \text{ mg CO}_2; 35,25 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

Găsit:

$$H = 12,31\%$$

$$C = 75,39\%$$

Din formula $C_{24}H_{46}O_3$ s-a calculat:

$$H = 12,04\%$$

$$C = 75,39\%$$

Cantitatea de olefină obținută, 3 g. Randament. 52%.

Substanța nu este descrisă în literatură.

7. PREPARAREA ACIDULUI TETRACOSANOIC: $C_{28}H_{56}COOH$

Intr-un balon de 500 cm³ se pune 4 g acid cetonic împreună cu 60 g zinc. Se toarnă 60 cm³ acid clorhidric concentrat, diluat cu 20 cm³ apă, 10 cm³ toluen și 20 cm³ acid acetic.

Se încălzește cu reflux pe baie de ulei la 120–130°C timp de 30 ore. Din 6 în 6 ore se toarnă cîte 20 cm³ de soluție de acid clorhidric de aceeași concentrație. După terminare, se tratează de 2–3 ori cu eter sulfuric în pîlnia de separare.

Soluția eterică se spălă cu apă și se usuca pe clorură de calciu. Se îndepărtează eterul pe baie de apă, iar toluenul prin distilare în vid.

Reziduul se recristalizează de 4–5 ori din alcool și apoi din eter, pînă se obține o substanță cu pt constant. Corpul obținut are pt = 83,5°C și dă la analiza elementară următoarele rezultate:

$$37,30 \text{ mg substanță; } 106,76 \text{ mg CO}_2; 43,35 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

¹⁾ H. SUIDA. Op. citat..



Găsit:

$$H = 13,01\%$$

$$C = 78,06\%$$

Din formula $C_{24}H_{48}O_2$ s-a calculat:

$$H = 13,04\%$$

$$C = 78,26\%$$

Cantitatea obținută, 3 g. Randament, 75%.

8. PREPARAREA TETRACOSANULUI: $C_{24}H_{50}$

Intr-un tub de sticlă cu peretei groși, închis la un capăt, se pun 5 g acid tetraicosanoic, peste care se toarnă 10 g HI de densitate 1,7 și 0,3 g fosfor roșu.

Se inchide tubul și se încălzește la 220°C timp de patru ore. După terminare, se lasă să se răcească, deschizindu-se tubul cu precauție, se pun din nou 0,3 g fosfor, procedindu-se ca mai înainte.

Operația se repetă de 2 ori.

Se extrage conținutul tubului cu benzol la cald, se trece într-o pîlnie de separare, se spală cu carbonat de sodiu, apoi cu apă și se usucă pe clorură de calciu, evaporindu-se solventul.

Reziduul se recristalizează din benzol și apoi din alcool. Se obține o substanță cu pt = 51°C , și care la analiza elementară a dat:

$$35,76 \text{ mg substanță; } 115,02 \text{ mg CO}_2; 39,87 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

Găsit:

$$H = 12,47\%$$

$$C = 87,72\%$$

Din formula $C_{24}H_{50}$ s-a calculat:

$$H = 12,20\%$$

$$C = 87,80\%$$

Randament, 33%.

II. PREPARAREA OCTACOSANULUI $C_{28}H_{58}$

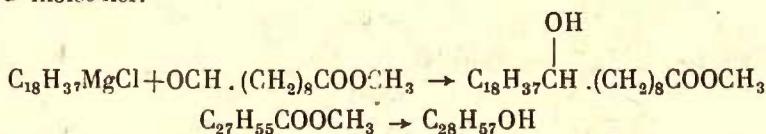
A) CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Rezultatele slabe obținute la condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu ciclohexanona, ne-au făcut să ne gîndim la o altă soluție pentru a ajunge la prepararea de hidrocarburi mai mari. În acest scop am înlocuit ciclohexanona prin aldehida-ester: oxo-nonan-carbonic.

Prin condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu această aldehidă se obține un alcool secundar, care, prin reducerea grupului oxidril, trece în acidul corespun-



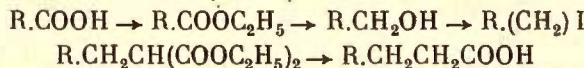
zător, apoi în alcool, putindu-se astfel repeta din nou întreg ciclul de operații de mărire a moleculei:



Dificultățile intinute la prepararea acestei aldehyde-ester, precum și randamentele slabe, ne-au făcut să ne limităm încercările numai la prepararea acidului octacosanoic, din care am preparat octacosanul, rămnind a găsi o altă soluție mai comodă pentru prepararea celorlalte hidrocarburi.

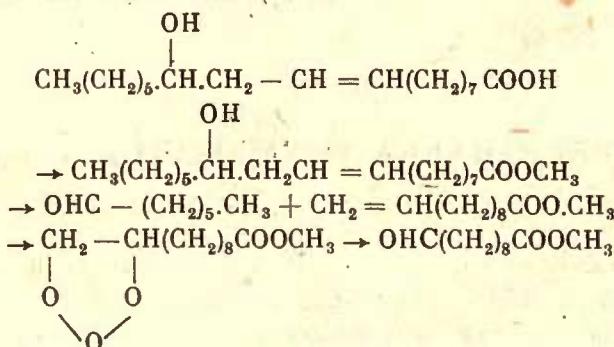
Octacosanul a fost preparat pînă acum de către GLUUD¹⁾, care obține o hidrocarbură cu pt = 62°C prin sinteza Kolbe, iar LEVENE²⁾ prepară această parafină prin reacția Würtz, obținind un pt = 64 – 65°C.

Acidul octacosanoic, la rîndul său, a fost sintetizat prima oară de către BLEYBERG și WILICH³⁾, care utilizează o metodă generală de mărire a moleculei. Acești autori prepară pe această cale toți acizii cu soț de la 18 pînă la 28 atomi de carbon, plecind dela acidul stearic și malonatul de etil:



In încercările noastre pentru prepararea octacosanului s-a început cu sinteza aldehydei-ester: oxo-nonan-carbonic, care constă din următoarele operații:

- a) Prepararea esterului metilic al acidului ricinoleic.
- b) Piroliza esterului ricinoleic.
- c) Prepararea acidului undecilenic,
- d) Esterificarea acidului undecilenic,
- e) Prepararea ozonidei acidului undecilenic,
- f) Reducerea ozonidei la aldehidă:



¹⁾ W. GLUUD. Ber. 52, 1052 (1919).

²⁾ P. A. LEVENE. J. Biol. Chem. 20, 529 (1915).

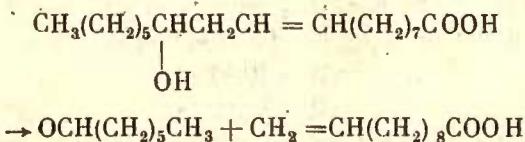
³⁾ BLEYBERG. Ber. 64, 2054 (1931).



Esterificarea uleiului de ricin s-a făcut după HALLER¹⁾ prin introducerea unui curent de acid clorhidric gazos într-un amestec în părți egale de alcool metilic și ulei de ricin. Esterul se separă prin distilare și se supune pirolizei.

Descompunerea acidului ricinoleic și a esterilor săi prin piroliză a fost foarte mult studiată de numeroși cercetători încă de acum 80 de ani, prezentând interes științific și practic.

Acest acid, prin încălzire la temperaturi ridicate, se desface în cenantol și acid undecilenic:



Încercări de a explica mecanismul acestei reacții au fost făcute de către HALLER și BROCHET²⁾, BARBOT³⁾ și alții, pînă acum însă fără rezultate prea mulțumitoare.

După ce s-a încercat mai multe metode de lucru, descrise de HALLER²⁾, PANJUTIN⁴⁾, BARBOT³⁾ și ISKIHAVA și TOSIMTU⁵⁾, ne-am oprit la o metodă pusă la punct de noi în laborator și cu care s-au obținut rezultatele cele mai bune. Metoda constă în trecerea esterului metilic sau al acidului ricinoleic prin picurare printr-o țeavă orizontală de cupru, umplută cu bucate de euarț, încălzită la 600°. Amestecul de aldehidă și ester, care se obține, se separă prin distilare fracționată în vid. Pentru prepararea aldehidei-ester:oxo-nonan-carbonic s-a utilizat o metodă a lui NOLER și ADAMS⁶⁾, care prepară mai întîi ozonida și o redesc apoi cu pulbere de zinc la aldehidă.

Randamentele care se obțin însă în această sinteză sunt foarte slabe (30–40%), datorită numeroaselor operații intermediare și mai ales pierderilor care au loc la descompunerea ozonidei.

Odată preparată aldehida-ester, s-a trecut la condensarea ei cu clorură de octadecil-magneziu. La facerea acestei operații s-a ținut seama și de lucrările lui NOLER și ADAMS și TOMEKO și ROGER ADAMS⁷⁾, care condensează aldehyde-esteri cu derivați magnezieni ciclici și derivați magnezieni cu catenă dreaptă cu cel mult 9 atomi de carbon.

¹⁾ HALLER. *Compt. rend.* 144, 463 (1907).

²⁾ HALLER. *Compt. rend.* 150, 496 (1910).

³⁾ BARBOT. *Bull. Soc. Chimique*, Mai 895 (1935).

⁴⁾ PANJUTIN. *J. Russ. phys. chem. Ges.* 60, 1–6 Mosc.

⁵⁾ ISKIHAVA. C. 1940, I, 2731.

⁶⁾ NOLER. *Am. Chem. Soc.* 48, 1074 (1926).

⁷⁾ TOMEKO. *Ann. Chem. Soc.* 49, 522 (1927).



Față de numărul relativ mic de atomi de carbon al derivaților magnezieni cu care lucrează autorii de mai sus, încercările noastre de condensare cu clorura de octadecil-magneziu luau un aspect destul de interesant.

Prepararea clorurii de octadecil-magneziu s-a făcut la fel ca și în cazul sintezei tetracosanului, condensarea însă s-a făcut în mod diferit. Soluția eterică cu derivatul magnezian s-a picurat peste soluția de aldehidă-ester, pentru a se evita formarea produșilor secundari. Cu toate acestea, pe lîngă oxi-esterul îrmărit s-au mai găsit printre produsele condensării încă două substanțe:

Prima, în cantitate foarte mică (1%), și care uneori nu apare de loc, este un corp greu solubil în eter de petrol cu $\text{pt} = 104^\circ\text{C}$ și care supus analizei a dat:

$$\text{H} = 13,67\%$$

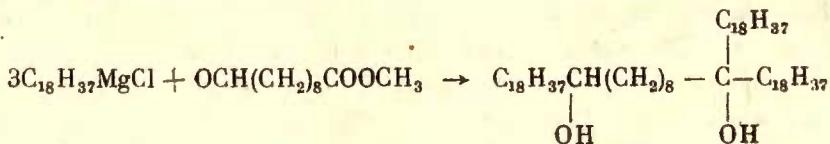
$$\text{C} = 82,16\%$$

valori foarte apropiate de procentele de carbon și hidrogen calculate din formula $\text{C}_{64}\text{H}_{130}\text{O}_2$:

$$\text{H} = 13,98\%$$

$$\text{C} = 82,58\%$$

Această substanță ar lua naștere prin condensarea a 3 molecule de derivat magnezian cu una de aldehidă-ester:



Cea de a doua substanță, găsită în cantitate mult mai mare (10–15%) față de materialul brut scos din reacție, este insolubilă în alcool și are $\text{pt} = 64^\circ\text{C}$. Supusă la analiza elementară a dat:

$$\text{H} = 13,98\%$$

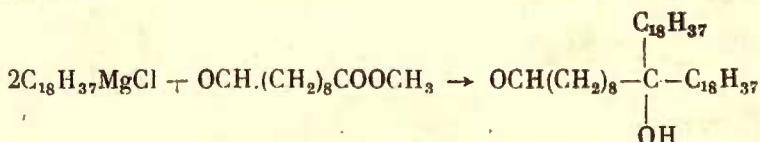
$$\text{C} = 81,61\%$$

față de

$$\text{H} = 13,61\%$$

$$\text{C} = 81,65\%$$

valori calculate din formula brută $\text{C}_{46}\text{H}_{108}\text{O}_2$ și ar corespunde unei substanțe care ar lua naștere prin condensarea a două molecule de derivat magnezian cu o moleculă de aldehidă-ester:



Pentru a verifica aceste presupuneri am căutat să identificăm funcțiunea aldehidă a acestui din urmă corp, prin prepararea unei oxime sau fenil-hidrazone. Ope-

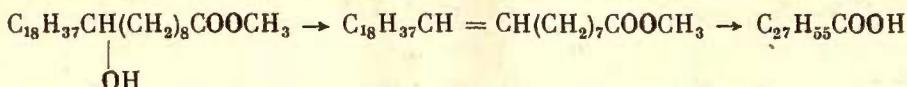


rația însă n-a reușit, fie din cauza insolubilității acestei substanțe în alcool și acid acetic, fie din cauză că presupunerile făcute de noi au fost greșite; de aceea le dăm cu toată rezerva.

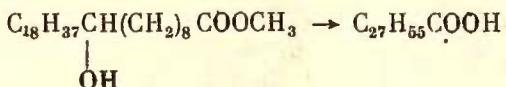
Esterul 10-oxi-octacosanatul de metil căutat de noi și obținut în această reacție este un corp solubil în alcool; cristalizează din eter de petrol și are un pt. = 80°C.

Din acest ester s-a preparat acidul octacosanoic. În acest scop s-au încercat două metode:

Prima, deshidratarea oxi-esterului și reducerea catalitică a dublei legături:



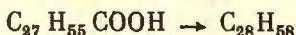
A doua, aceea a reducerii directe a grupului oxidril cu acid iodhidric și fosfor roșu după KRAFFT:



La prima metodă am întâmpinat mari dificultăți la deshidratare; esterul nesaturat care se obține se separă foarte greu de esterul nedeshidratat, iar operațiile de purificare scoboară foarte mult randamentele, așa că am fost nevoiți să părăsim această metodă.

A doua metodă a dat în cazul de față rezultate foarte bune, purificarea acidului obținut făcindu-se foarte ușor; după trei recristalizări se obține substanța pură.

Acidul obținut a fost supus unei noi reduceri pentru obținerea octacosanului. Reducerea s-a făcut după KRAFFT, cu acid iodhidric și fosfor roșu:

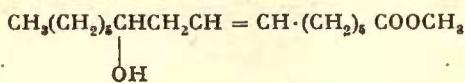


S-a lucrat la o temperatură mai ridicată ca în cazul precedent (240°C), dar randamentele sunt aici mult mai slabe (30%). Purificarea însă se face ușor.

B) PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea alcoolului octadecilic și a clorurii de octadecil-magneziu au fost descrise în primul capitol; de aceea vom începe aici cu descrierea preparării aldehiei-ester: oxo-nonan-carbonic.

1. PREPARAREA RICINOLEATULUI DE METIL:



1000 g ulei de ricin tehnic (cu un conținut de 80% acid ricinoleic), s-au amestecat cu 1000 g alcool metilic, într-un balon de patru litri. După dizolvarea completă a uleiului s-au introdus 120 g acid clorhidric gazos. Se lasă să stea peste



noapte. Se dizolvă totul în cloroform sau tetraclorură de carbon, se trece într-o pîlnie de separare, se spală cu apă, cu soluție slabă de carbonat, pînă la reacție neutră, din nou cu apă, se separă apa și se usucă pe carbonat de sodiu calcinat.

Solventul se îndepărtează pe baie de apă, iar reziduul rămas se distilă în vîd. Se obțin 720 g ester cu $\text{pf} = 200 - 206^\circ\text{C}$ la 3 mm. Randamentul 90% față de acidul ricinoleic.

2. PREPARAREA ACIDULUI UNDECILENIC: $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_8\text{COOH}$

a) *Piroliza esterului ricinoleic.* Piroliza esterului ricinoleic s-a făcut într-o țeavă de cupru orizontală, cu un diametru de 10 mm și lungime de 800 mm, sudată la o altă țeavă de cupru verticală cu același diametru și lungă de 150 mm.

Teava orizontală de cupru se introduce într-un cuptor electric de 500 mm lungime, pînă la locul de sudare cu țeava verticală. Pe porțiunea care intră în cuptor țeava se umple cu bucăți de cuarț cu un diametru de 5 mm. La capătul careiese din cuptor se atașează un vas de prindere, răcit cu ghiață.

Se încălzește cuptorul la 600°C , iar prin capătul țeavei verticale se picură esterul dintr-o pîlnie de picurare. Atât cuptorul cît și țeava de cupru trebuie să aibă o ușoară inclinare. Esterul trece prin țeava încălzită, se pirolizează, iar produsele pirolizei și esterul netransformat sunt prinse în vasul de prindere. Pentru obținerea unui randament mai bun produsul rezultat în prima operație se mai trece odată prin cuptor.

Randamentele în cenantol și ester undecilenic depind în mare măsură de viteza de trecere a esterului prin tubul de reacție. La un timp bun de contact se obțin randamente pînă la 70% față de cel teoretic.

Prin această metodă, pusă la punct de noi în laborator, se obține un amestec format în cea mai mare parte din aldehidă și ester și ceva acid undecilenic, spre deosebire de celelalte metode descrise în literatură, unde amestecul obținut conține o serie întreagă de produse, îl separarea cenantolului și esterului undecilenic din amestec se face greu și cu pierderi mari.

b) *Separarea.* Pentru a separa cenantolul de ester, amestecul obținut la piroliză s-a distilat în vid cu o coloană lungă de 20 cm. S-a prins o fracțiune pînă la 95°C la 14 mm, ce conține cea mai mare parte din cenantol și o altă fracțiune între 120° și 140°C la 10 mm. Aceasta din urmă, care conține esterul undecilenic, se rectifică în același aparat de distilare.

Se obține un produs cu $\text{pf} = 122 - 126^\circ\text{C}$ la 10 mm.

3. PREPARAREA ALDEHIDEI-ESTER: OXO-NONAN-CARBONIC: $\text{OHC.} (\text{CH}_3)_8\text{COOCH}_3$

21 g ester undecilenic se dizolvă în 100 cm^3 acid acetic glacial, se introduce apoi în această soluție la rece un amestec de ozon și aer. Acest amestec a fost pre-



parat într-un aparat de înaltă tensiune prin acțiunea descăr cărilor electrice asupra unui curent de aer.

Cind soluția de ester nu mai colorează o soluție de brom în acid acetic se intrerupe introducerea ozonului.

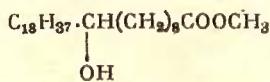
Ozonida formată se dizolvă în 100 cm³ eter sulfuric și se trece într-un balon de 1 litru cu trei gituri, prevăzut cu agitator mecanic și refrigerent ascendent. Se răcește cu apă și ghiață.

Se introduce cu început 35 g pulbere de zinc cu puțină apă (3 cm³), agitându-se tot timpul. După ce s-a adăugat toată cantitatea de zinc se mai continuă agitarea pînă cind o probă din această soluție nu mai albăstrește o soluție de iodură de potasiu și amidon. În acest mod suntem siguri că ozonida a fost redusă complet. Se separă acetatul de zinc format, prin filtrare printr-o pilnie Büchner, spălindu-se precipitatul de pe filtru de mai multe ori cu eter. Filtratul se trece într-o pilnie de separare, unde se spală de două ori cu cîte 200 cm³ apă, se usucă pe CaCl₂ se îndepărtează eterul și se distilă în vacuum. Se obțin 8 g produs cu pt = 118 – 121°C la 3 mm. Randament 40% față de esterul undecilenic.

S-a preparat și semicarbozona acestei aldehyde-ester în modul următor: 2 g aldehidă-ester s-au tratat cu 2 g sulfat de semicarbazidă și 4 g acetat de sodiu în alcool diluat. S-a agitat o jumătate de oră și s-a lăsat pînă a două zile la rece. Se formează cristale frumoase albe de semicarbozonă. Se filtrează și se recristalizează din acetat de etil. Se obțin cristale cu pt = 100°C.

Nu s-a mai făcut analiza elementară, deoarece aldehida-ester, cît și semicarbozona ei sunt cunoscute.

4. PREPARAREA 10-OXI-OCTACOSANATULUI DE METIL:



7 g aldehidă-ester, proaspăt preparată, a fost dizolvată în 35 cm³ eter absolut într-un balon cu trei gituri. Balonul este prevăzut cu agitator mecanic, pilnie de picurare și tub de clorură de calciu. Se răcește cu apă și ghiață și se agită puternic, picurindu-se dintr-o soluție eterică de clorură de octadecil-magneziu preparată din 10 g de clorură de octadecil 0,9 g magneziu și 50 cm³ eter absolut. După terminare se continuă agitarea încă 20 minute. Complexul format se descompune în mod obișnuit cu apă și acid clorhidric 5%. Se trece într-o pilnie de separare, se separă cele două straturi și se filtrează soluția eterică. Pe filtru rămîne cîte odată un corp cu pt = 104°C, despre care am vorbit. Filtratul se usucă pe CaCl₂ și se răcește în apă cu ghiață.

Prima fracțiune care precipită se recristalizează din eter de petrol, apoi din eter sulfuric. Se obține un corp cu pt = 80°C și care, supus analizei, a dat:

35,76 mg substanță; 100,21 mg CO₂; 39,81 mg H₂O,



de unde rezultă:

$$H = 12,46$$

$$C = 76,43$$

față de

$$H = 12,77$$

$$C = 76,65$$

calculat din formula $C_{29}H_{58}O_3$, corespunzătoare oxi-esterului. Randament 20%.

A doua fracțiune obținută la recristalizarea din eter de petrol, se mai recristalizează de două ori din același solvent. Se obține o substanță cu $pt = 64^\circ C$, despre a cărei constituție chimică am vorbit la partea generală. Randament 10%.

Substanțele nu sunt descrise în literatură.

5. PREPARAREA ACIDULUI OCTACOSANOIC: $C_{27}H_{56}COOH$

2 g oxi-ester a fost introdus într-un tub de sticlă cu pereții groși, împreună cu 7 g acid iodhidric $d_{20} = 1,9$ și 0,4 g fosfor. S-a inchis tubul la flacără și s-a încălzit la $180 - 200^\circ C$ timp de 4 ore. S-a lăsat să se răcească, s-a extras cu benzol s-a neutralizat cu carbonat de sodiu, s-a spălat cu apă, s-a uscat pe clorură de calciu și s-a îndepărtat solventul.

Reziduul a fost recristalizat pe rind din alcool și din eter de petrol. S-a obținut 0,8 g substanță cu $pt = 88 - 90,5^\circ C$, care la analiza elementară a dat:

$$30,31 \text{ mg substanță; } 88,05 \text{ mg CO}_2 \text{ și } 36,65 \text{ mg H}_2\text{O,}$$

de unde rezultă:

$$H = 13,53$$

$$C = 79,23$$

față de

$$H = 13,21$$

$$C = 79,24$$

calculat din formula $C_{28}H_{56}O_2$. Randament, 40%.

6. PREPARAREA OCTACOSANULUI: $C_{28}H_{58}$

2 g acid octacosanoic a fost amestecat cu 8 g acid iodhidric cu $d_{20} = 1,9$ și 0,4 g fosfor, într-un tub de sticlă cu pereții groși. S-a inchis la flacără și s-a introdus într-un cuptor unde s-a încălzit trei ore la $240^\circ C$.

După răcire s-a deschis tubul cu precauție, s-a înlocuit fosforul consumat, s-a inchis la loc și s-a încălzit din nou la $240^\circ C$. Operația se repetă de trei ori.

Se lasă apoi să se răcească, se extrage conținutul tubului cu eter de petrol. Se spală cu carbonat, cu apă, și se usucă pe clorură de calciu, evaporindu-se eterul.

Reziduul se recristalizează din benzol. Se obține astfel 0,5 g produs cu $pt = 60 - 61^\circ C$, care la analiză a dat:

$$40,79 \text{ mg substanță; } 128 \text{ mg CO}_2; 53,11 \text{ mg H}_2\text{O,}$$



ce corespund la:

$$H = 14,56\%$$

$$C = 85,58\%$$

față de

$$H = 14,72\%$$

$$C = 85,28\%$$

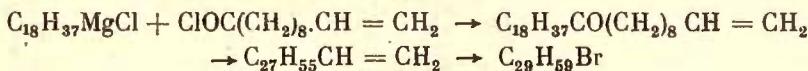
calculat din formula $C_{28}H_{58}$. Randament, 25%.

III. PREPARAREA NONACOSENULUI: $C_{29}H_{58}$; NONACOSANULUI: $C_{29}H_{60}$, TRITRIACONTANULUI: $C_{33}H_{68}$, 2-METILTRITRIACONTANULUI: $C_{31}H_{68} \cdot CH(CH_3)_2$ și HEPTATRIACONTANULUI: $C_{37}H_{76}$

A) CONSIDERAȚIUNI GENERALE

Dificultățile și randamentele mici întâlnite la obținerea aldehydei-ester: oxononan-carbonic, ne-au făcut să-limitem utilizarea acestei aldehyde numai la prepararea octacosanului, iar pentru prepararea de noi hidrocarburi să căutăm alte substanțe de condensare.

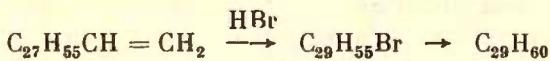
Ne-am oprit la clorura acidului undecilenic, deoarece aceasta prezintă două mari avantaje: 1) se prepară cu randament foarte bun; 2) din cetona nesaturată, ce rezultă la condensare, se obține foarte ușor bromura respectivă, care la rindul ei poate fi transformată în derivat magnezian:



Astfel, cu ajutorul bromurii de nonacosil s-a preparat prin această metodă triacantanul, metiltritriacantanul și heptatriacantanul.

Prima hidrocarbură preparată a fost nonacosenul. Această olefină nu este descrisă în literatură.

Noi am preparat-o prin condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu clorura acidului undecilenic și reducerea cetonii obținute. Dela ea, prin reducerea bromurii respective, am obținut nonacosanul:



Această hidrocarbură se găseste în natură în diferite ceruri și parafine din care a fost izolată.

Astfel F. KRAFFT¹⁾ o izolează din parafina gudroanelor de pămînt și găsește un pt = 63,6 – 64,1°C.

¹⁾ H. KRAFFT. Ber. 40, 4783 (1907).



C. F. MABERRY¹⁾ izolează o hidrocarbură asemănătoare din parafina petrolierului american cu pt = 62 — 63°C.

Din gudroanele cărbunelui de pămînt GLUUD²⁾ izolează o parafină cu pt = 63,5, iar EKEKRANTZ³⁾ extrage o hidrocarbură asemănătoare cu pt = 64°C, prin distilarea cerei de albine.

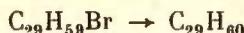
Din parafina de petrol FRANCIS⁴⁾ izolează o hidrocarbură cu pt = 63,3°C.

HENDERSON⁵⁾ extrage din uleiul de *Sindora* o hidrocarbură cu pt = 63 — 64°C, deasemenea MÜLLER⁶⁾ extrage din același ulei o hidrocarbură cu pt = 64—65°C. H. J. CHANNON și A. C. CHIBNALL⁷⁾ extrag nonacosanul din frunzele de varză iar R. SIDNEY⁸⁾ extrage din ceara de *Cannabis indica* o hidrocarbură cu pt = 63°C.

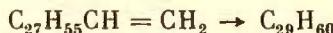
F. TROST⁹⁾ extrage nonacosanul din uleiul de smirnă, găsind pt = 62—63°C.

BAUER¹⁰⁾ extrage această hidrocarbură din untul de cacao.

Reducerea bromurii de nonacosil pentru obținerea acestei hidrocarburi s-a făcut cu acid iodhidric și fosfor roșu în tub inchis:



S-a încercat obținerea acestei hidrocarburi și prin reducerea catalitică a nonacosenului:



Inconvenientele pe care le-am întâmpinat ne-au făcut să renunțăm însă la această din urmă metodă, deoarece separarea hidrocarburii saturate, de olefina nesaturată, se face foarte greu, produsele având solubilități apropiate, iar controlul purității substanței cu ajutorul analizei elementare nu poate duce la rezultate concluzioane, întrucât diferențele între procentele de C și H sunt la limita erorilor admise.

Plecind însă dela bromură, separarea nonacosanului de restul de bromură neftransformată se face foarte ușor, iar urmele de bromură, care ar impurifica nonacosanul, se pot ușor observa.

Bromura de nonacosil a fost preparată prin introducerea unui curent de acid bromhidric într-o soluție de 1—2 nonacosen în tetraclorură de carbon în prezența peroxidului de benzoil. Peroxidul de benzoil a fost pus ca să orienteze adiția bromului în poziția 1 și nu, după cum ar fi normal, conform legii lui MAARKOVNICOFF.

¹⁾ C. F. MABERRY. *Am. Chem. Journ.* 33, 289 (1905).

²⁾ W. GLUUD. *Ber.* 52, 1040 (1919).

³⁾ EKEKRANTZ. *Archiv. Pharm.* (1859).

⁴⁾ FRANCIS. *J. Chem. Soc.* 121, 1529 (1922).

⁵⁾ HENDERSON. *J. Chem. Soc.* 3079 (1926).

⁶⁾ A. MÜLLER. *Proc. Roy. Soc. A.* 120, 439 (1923).

⁷⁾ H. CHANNON. *Biochem. Journ.* 23, 168 (1929).

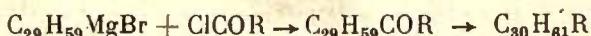
⁸⁾ R. SIDNEY. *Journ. Chem. Soc. London* 630 (1931).

⁹⁾ F. TROST. *Ann. Chem. apl.* 25, 227 (1935).

¹⁰⁾ BAUER. *Ber.* 71, 2223 (1938).



Odată preparată această bromură, s-a căutat să se repete întregul ciclu de operații care au dus la prepararea nonacosenului, adică derivat magnezian, condensare și reducerea cetonei obținute:



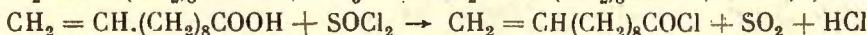
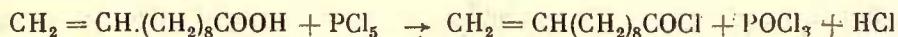
unde R poate fi: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, sau $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ sau $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

În aceste operații clorura acidului undecilenic a fost înlocuită pe rînd prin clorurile acide ale acizilor butiric, isovalerianic și caprilic, obținindu-se prin reducerea cetonei respective: tritriacacontanul $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$, metil-triacacontanul $\text{C}_{31}\text{H}_{63}\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ și heptatriacacontanul $\text{C}_{37}\text{H}_{76}$.

Aceste trei hidrocarburi n-au fost sintetizate pînă acum; tritriacacontanul și heptatriacacontanul au fost numai izolați din diferite produse naturale. Astfel primul a fost izolat de KRAFFT¹⁾ prin distilarea fracționată a gudroanelor de cărbuni; el găsește pt = 71,8°C. Deasemenea A. CHIBNALL și S. PIPER²⁾ extrag această hidrocarbură din ceara frunzelor de *Brassica oleracea*. G.S. PARKS și S. TODD³⁾ dau pentru el un pt = 71,7°C.

La fel heptatriacacontanul este identificat de către A. CHIBNALL și S. PIPER²⁾ în ceara de *Canadelila*, iar C. BÜHLER și G. D. GRAVES⁴⁾ îl extrag din parafina de petrol, găsind un pt = 76,3°C.

Prepararea clorurilor acide ale acizilor undecilenic, butiric, isovalerianic și caprilic s-a încercat atât cu pentaclorură de fosfor după KRAFFT⁵⁾ cât și prin tratarea cu clorură de tionil:



Prin ambele metode se obțin randamente bune, 80—90%; tratamentul cu clorura de tionil are însă avantajul că separarea clorurii acide formată din amestecul de reacție se face mai ușor, iar clorura de tionil este mai ieftină decit pentaclorura de fosfor.

Condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu clorura acidului undecilenic pentru obținerea nonacosenonei s-a făcut prin tratarea clorurii acide în soluție eterică anhidră cu derivatul magnezian, sub agitare. Aceasta pentru a se evita formarea de compuși secundari. Cu toate acestea, se formează un alcool terțiar care ia naștere prin acțiunea derivatului magnezian neinținat în reacție șasupra cetonei formate:

¹⁾ Opl. cit. pag. 19.

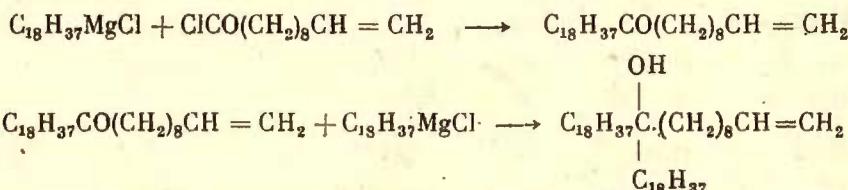
²⁾ A. CHIBNALL: *Biochem. J.* 28, 2186 (1934).

³⁾ G. PARKS, *Ind. Eng. Chem.* 21, 1235 (1929).

⁴⁾ C. BÜHLER și G. GRAVES, *Ind. Eng. Chem.* 19, 718 (1927).

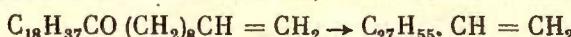
⁵⁾ F. KRAFFT, *Ber.* 33, 3580 (1900).





Separarea cetonei de alcool s-a făcut prin tratarea produsului brut, obținut la condensare, cu alcool metilic la cald; alcoolul terțiar fiind insolubil, se separă prin filtrare.

Reducerea grupării cetonice pentru obținerea olefinei cu 29 atomi de carbon:



s-a încercat pe trei căi:

1. După E. CLEMMENSEN ¹⁾, prin reducerea cu zinc amalgamat și acid clorhidric concentrat, care, după 60 ore de încălzire, a dat rezultate negative.

2. După A. MÜLLER și W. SAVILLE ²⁾, care modifică metoda Clemmensen, prin introducerea în reacție a alcoolului etilic saturat cu acid clorhidric. Acest mediu alcoolic solubilizează cetonile greu solubile, favorizând reducerea. Într-adevăr, lucrând după această metodă, dar înlocuind alcoolul etilic prin alcool isopropilic, am obținut randamente pînă la 60%.

Greutatea de care ne-am lovit aici a fost la prelucrarea produselor, deoarece prin impregnarea cu alcool isopropilic se îngreuiază foarte mult operațiile de purificare a olefinei.

3. După KISNER-WOLF ³⁾, tratindu-se cетона cu hidrat de hidrazină în prezența alcoolatului de sodiu la 170°C în tub închis.

Prin această metodă s-au obținut randamente tot atît de bune ca și prin metoda precedentă, avind însă avantajul că aici produsele de reacție se pot separa și purifică foarte ușor.

Atât cетона cât și olefină nu sînt descrise în literatură.

Dela olefină s-a preparat apoi bromura de nonacosil aşa cum s-a arătat mai sus. Derivatul halogenat a fost întrebunțat într-o nouă serie de operații pentru obținerea tritriacontanului, metiltritriacontanului și heptatriacontanului. Pentru aceasta bromura de nonacosil a fost transformată în derivat magnezian și condensată pe rind cu clorurile acizilor butiric, isovalerianic și caprilic, iar cetonile obținute reduse la hidrocarburile respective.

Bromura de nonacosil-magneziu s-a preparat, ca și celălalt derivat magnezian, prin dizolvarea bromurii de nonacosil în eter absolut, însă în diluație mult mai mare, deoarece bromura de nonacosil este mult mai puțin solubilă decît clorura de octadecil.

¹⁾ E. CLEMMENSEN. *Ber.* 46, 1837 (1913).

²⁾ A. MÜLLER. *Soc.* 127, 599 (1925).

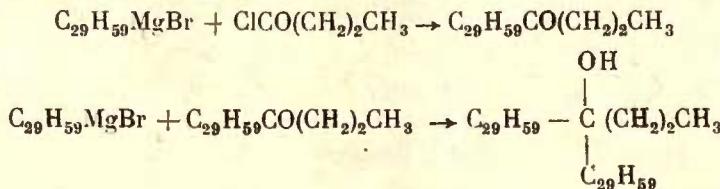
³⁾ L. GATTERMANN. *Die Praxis des organischen Chemikers.* Berlin, 1928, p. 361.



De remarcat aici este randamentul mare de 50—60% în derivat, față de 20—40% că se obținea la prepararea derivatului magnezian cu 18 atomi de carbon.

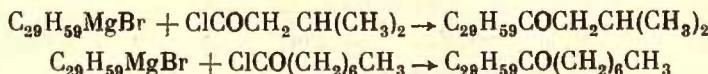
Condensarea acestuia cu clorurile acide s-a făcut prin picurarea derivatului magnezian peste soluția eterică de clorură acidă pentru evitarea produselor secundare. Totuși, și aici s-au obținut două produse: unul solubil în alcool, care este cetona urmărită, și celălalt insolubil, care este un alcool terțiар, format prin acțiunea derivatului magnezian neintrat în reacție, asupra cetonii formate.

Astfel, la condensarea bromurii de nonacosil-magneziu cu clorura acidului butiric, se obțin: 4-tritriacantanona cu $\text{pt} = 74 - 74,5^\circ\text{C}$ și alcoolul terțiar 4-oxi-nonacosanil-tritriacantanul cu $\text{pt} = 62 - 64^\circ\text{C}$:

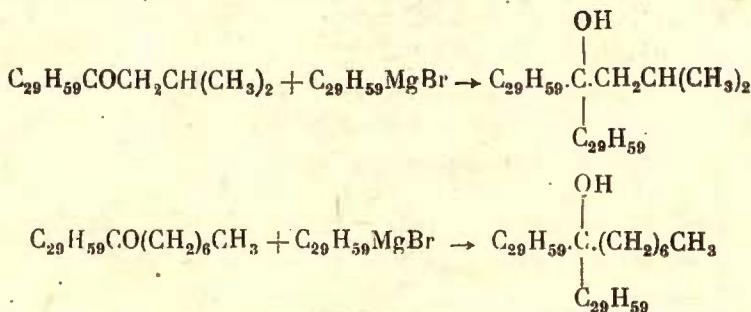


Separarea acestor două produse se face prin tratarea cu alcool la fierbere, cетона trecind în soluție.

La fel s-a procedat și în cazul celorlalte cloruri acide: clorura acidului isovalerianic și clorura acidului caprilic, obținându-se respectiv 2-metil-tritriacantanona cu $\text{pt} = 61,5 - 62,5^\circ\text{C}$ și heptatriacantanona cu $\text{pt} = 82 - 83^\circ\text{C}$:



Și aici se obțin, pe lîngă produsul principal, cîte un alcool terțiar, care a luat naștere prin acțiunea derivatului magnezian asupra cetonii formate:



Separarea lor de produsul principal se face ca și în cazul precedent, prin tratarea cu alcool etilic la fierbere a produsului de reacție. Cetona este solubilă; purificarea ei se face prin recristalizări din alcool și eter de petrol.

Randamentele obținute la prepararea 2-metil-tritriacantanonei sunt însă mai bune (50%) decit acelea obținute la prepararea heptatriacantanonei (30%).



Reducerea celor două cetonе pentru obținerea 2-metil-triacontanului cu $\text{pt} = 64 - 65^\circ\text{C}$, cît și a heptatriacontanului cu $\text{pt} = 77 - 78^\circ\text{C}$, s-a făcut atât după metoda lui KISNER-WOLF cît și după aceea a lui MÜLLER și SAVILLE. Ambele metode dau aici randamente bune (50–60%).

B) PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. PREPARAREA NONACOSENULUI: $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{CH} = \text{CH}_2$ și a NONACOSANULUI: $\text{C}_{29}\text{H}_{58}$

a) *Clorura acidului undecilenic*: $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_8\text{CH} = \text{CH}_2$. Intr-un balon cu șif și refrigerent ascendent, cu tub de clorură de calciu, se pun 20 g de acid undecilenic. Se toarnă treptat 19 g clorură de tionil (un mol acid la 1,5 mol clorură de tionil). Se lasă la temperatură camerei pînă ce se domolește degajarea de acid clorhidric (circa două ore). După aceasta se încălzește pe baia de apă încă două ore. Se distilă în vid, luindu-se precauții contra vaporilor de apă. Clorura distilă între $120 - 123^\circ\text{C}$ la 10 mm și se păstrează în sticle cu dop șlefuit, fierită de umezală. S-au obținut 16 g substanță. Randament, 80%.

b) *11-Nonacosenona*: $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{CO}(\text{CH}_2)_8\text{CH} = \text{CH}_2$. 15 g clorură a acidului undecilenic se pune într-un balon cu trei gituri, prevăzut cu agitator mecanic, pilnie de picurare și tub de clorură de calciu. Se toarnă 75 cm^3 eter absolut, răcindu-se vasul într-o baie de ghiață. Se agită puternic și se picură prin pilnia de separare o soluție de clorură de octadecil-magneziu, preparată, după cum s-a arătat, din 30 g clorură de octadecil, 2,6 g magneziu și 150 cm^3 eter absolut.

Turnarea derivatului magnezian peste clorura acidă trebuie făcută în 10–15 minute, după care timp se descompune complexul format cu apă și apoi cu acid clorhidric diluat.

După descompunere s-a trecut totul într-o pilnie de separare, s-a spălat cu apă, cu soluție de bicarbonat, s-a uscat pe clorură de calciu și s-a făcut o primă recristalizare din soluția eterică. S-a obținut 14 g produs brut. Pentru purificare s-a procedat în felul următor: S-a tratat cu 100 cm^3 alcool metilic, s-a adus la fierbere și s-a decantat partea solubilă. În această operație, cetona este solubilizată de alcoolul metilic, din care se obține prin cristalizare la rece. Se recristalizează încă de două ori din eter de petrol.

S-a obținut 10 g cetonă cu $\text{pt} = 67 - 68^\circ\text{C}$. La analiza elementară s-a găsit:
 $36,36 \text{ mg substanță}; 100,21 \text{ mg } \text{CO}_2; 44,21 \text{ mg } \text{H}_2\text{O}$,

de unde rezultă:

$$\begin{aligned} \text{H} &= 13,60\% \\ \text{C} &= 82,67\% \end{aligned}$$

față de

$$\begin{aligned} \text{H} &= 13,35\% \\ \text{C} &= 82,86\% \end{aligned}$$

calculate din formula brută $\text{C}_{29}\text{H}_{56}\text{O}$. Randament, 27%.



Partea insolubilă în alcool, care, după cum s-a arătat, este un alcool terțiar, s-a recristalizat din eter de petrol de donă, trei ori, obținându-se 4 g substanță cu $\text{pt} = 62,6^\circ\text{C}$. Randament, 9%.

Atât cetona cît și alcoolul nu sunt descrise în literatură.

c) *Nonacosenul*: $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{CH} = \text{CH}_2$. 20 g nonacosenonă se amestecă cu 88 g alcoolat de sodiu într-un pahar Berzelius de 600 cm^3 . Amestecul se tratează cu 7,1 g hidrat de hidrazină și se introduce într-un autoclav. Se încălzește la $150 - 160^\circ\text{C}$, presiunea urcându-se la 15 atmosfere. Se ține la această temperatură 20 ore. Se lasă să se răcească.

Conținutul paharului s-a prelucrat în felul următor: s-a tratat mai întii cu 10 cm^3 apă, s-a neutralizat cu acid clorhidric și s-a extras cu eter de petrol, apoi s-a spălat și s-a uscat pe clorură de calciu, evaporindu-se eterul pe baia de apă. Reziduul se tratează cu alcool metilic la fierbere, cetona netransformată răminând în alcool.

Nonacosenul, care este insolubil în alcool, se filtrează și se recristalizează din acetonă de mai multe ori.

S-a obținut 14 g substanță cu $\text{pt} = 58 - 59^\circ\text{C}$. La analiza elementară s-a obținut:

$41,70 \text{ mg substanță; } 130,87 \text{ mg CO}_2; 52,30 \text{ mg H}_2\text{O}$,

din unde rezultă:

$$\text{H} = 14,03\%$$

$$\text{C} = 85,61\%$$

față de

$$\text{H} = 14,39\%$$

$$\text{C} = 85,71\%$$

calculate din formula brută $\text{C}_{29}\text{H}_{58}$. Randament, 7%.

Olefina nu este descrisă în literatură.

d) *Bromuri de nonacosil*: $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{Br}$. Într-un balon de 500 cm^3 se dizolvă 20 g 1-2-nonacosen în 200 g tetraclorură de carbon, se adaugă 0,3 g peroxid de benzoil și se introduce acid bromhidric gazos.

Acidul bromhidric necesar a fost preparat prin trecerea unui amestec de hidrogen uscat și brom printr-un tub U umplut cu cărbune activ și încălzit la 180°C .

Curentul de acid bromhidric este trecut printr-un tub cu fosfor și pentoxid de fosfor pentru reținerea urmelor de brom și apă.

Introducerea acidului bromhidric în soluție de olefină se face la temperatură camerei din cauza insolubilității olefinei la temperaturi mai joase. Adiția are loc mai repede în prezența luminii unui bec electric puternic.

După circa trei ore soluția nu mai absoarbe acid bromhidric. Se oprește reacția, se încălzește soluția și se trece într-o pilnie de separare, unde se neutralizează cu



carbonat de sodiu, se spală cu apă fierbinte, se usucă pe clorură de calciu, evaporiindu-se tetrachlorura de carbon pe baie de apă. Reziduul se recristalizează de mai multe ori din acetona. S-a obținut 19 g substanță cu $\text{pt} = 61 - 62,5^\circ\text{C}$.

Analiza elementară:

31,37 mg substanță; 82,42 mg CO_2 ; 34,75 mg H_2O .

Găsit:

$$\text{H} = 12,40\%$$

$$\text{C} = 71,64\%$$

față de

$$\text{H} = 12,11\%$$

$$\text{C} = 71,45\%$$

calculate din formula brută $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{Br}$. Randament, 95%.

Bromura de nonacosil nu este descrisă în literatură.

e) *Nonacosanul*: $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$. 2 g bromură de nonacosil au fost tratate într-un tub de sticlă cu 7 g acid iodhidric $d_{20} = 1,9$ și 0,4 g fosfor. După închiderea tubului s-a încălzit de trei ori cîte trei ore la $200 - 210^\circ\text{C}$ într-un cuptor electric.

După fiecare încălzire se lasă tubul să se răcească, se deschide și se introduce cîte 0,2 g fosfor, închizindu-l la loc. La urmă se tratează cu eter de petrol la cald, se trec într-o pilnie de separare, unde se spală cu o soluție caldă de carbonat de sodiu. Se spală cu apă caldă, se separă, se usucă pe clorură de calciu, se evaporă eterul, iar reziduul se recristalizează de mai multe ori din eter de petrol. S-a obținut 1,5 g substanță cu $\text{pt} = 64 - 65,8^\circ\text{C}$. Analiza elementară:

40,79 mg substanță; 128 mg CO_2 ; 54,13 mg H_2O .

Găsit:

$$\text{H} = 14,85\%$$

$$\text{C} = 85,58\%$$

față de

$$\text{H} = 14,70\%$$

$$\text{C} = 85,30\%$$

calculate din formula $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$. Randament, 75%.

2. PREPARAREA TRITRIACONTANULUI: $\text{C}_{38}\text{H}_{68}$.

a) *Clorura acidului butiric*: $\text{ClCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. S-a procedat la fel ca în cazul clorurii acidului undecilenic. Clorura distilată la $101 - 103^\circ\text{C}$ la presiunea normală. Randament, 85%.

b) *4-tritriacontanona*: $\text{C}_{29}\text{H}_{59}\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. α) Bromura de nonacosil magneziu. Într-un balon de 200 cm^3 , prevăzut cu refrigerent cu clorură de calciu și pilnie de picurare, se pun 0,4 g magneziu și un cristal de iod. Se încălzește



pe baia de apă și se introduce cîțiva cm³ dintr-o soluție de 8 g bromură de nonacosil, în 80 g eter absolut. Se pune o picătură de bromură de etil pentru amorsarea reacției. Se încălzește la 40 °C. Se picură apoi întreaga soluție eterică de bromură. După patru ore reacția este terminată.

β) 4-tritriacontaonă : C₂₉H₅₉CO(CH₂)₂CH₃. 2 g de clorură a acidului butic se dizolvă în 20 cm³ alcool absolut într-un balon cu trei gituri, prevăzut cu agitator mecanic, pilnie de picurare și tub de clorură de calciu. Se dă drumul la agitator și se picură bromură de nonacosil-magneziu. După terminare se mai agită 30 minute și se descompune cu apă și acid clorhidric. Se spală soluția eterică cu soluție slabă de carbonat, apoi cu apă, și se usucă pe clorură de calciu.

Se îndepărtează eterul, iar reziduul obținut se tratează cu alcool la fierbere. Se separă două produse; produsul solubil se recristalizează din alcool, apoi din alcool absolut. S-a obținut 3 g substanță cu pt = 74 — 74,5°C.

Analiza elementară:

37,77 mg substanță; 114,75 mg CO₂; 47,88 mg H₂O.

$$\text{H} = 14,18\%$$

$$\text{C} = 82,86\%$$

față de

$$\text{H} = 14,16\%$$

$$\text{C} = 82,40\%$$

calculate din formula brută a tritriacontanonei C₃₃H₆₆O. Randament, 50%.

Substanța nu este descrisă în literatură.

Partea insolubilă în alcool este un alcool terțiar despre care am mai vorbit.

c) *Tritriacantanul*: C₃₃H₆₈. Într-un balon de 250 cm³ cu refrigerent ascendent s-a pus 3 g tritriacontanona și 50 g zinc amalgamat; se tratează cu 50 cm³ dintr-un amestec în părți egale de acid clorhidric concentrat și alcool isopropilic saturat cu acid clorhidric. Balonul se încălzește pe baia de ulei la 110—120°C. După o oră se toarnă încă 20 cm³ din amestecul de mai sus. Operația se repetă de cinci ori.

Se lasă să se răcească, se decantează partea apoasă, iar reziduul din balon se dizolvă în eter la cald. Se trece printr-o pilnie de separare, se spală cu o soluție de carbonat de sodiu, apoi cu apă și se usucă pe clorură de calciu, îndepărându-se eterul pe baia de apă. Alcoolul isopropilic se îndepărtează printr-o ușoară distilare în vid. Reziduul se recristalizează din alcool metilic, eter sulfuric 1:1, apoi din eter de petrol. S-a obținut 2 g dintr-o substanță cu pt = 71,5°C, care la analiza elementară a dat:

40,72 mg substanță; 127,40 mg CO₂ și 53,02 mg H₂O.

Găsit:

$$\text{H} = 14,57\%$$

$$\text{C} = 85,33\%$$



față de

$$H = 14,66\%$$

$$C = 85,34\%$$

calculat din formula brută $C_{33}H_{68}$ a tritriacantanului. Randament, 66%.

3. PREPARAREA 2-METIL-TRITRIACANTANULUI: $C_{31}H_{63}CH(CH_3)_2$

a) Clorura acidului *isovalerianic*: $ClCOCH_2CH(CH_3)_2$. S-a procedat la fel ca și în cazul clorurii acidului undecilenic. Clorura distilată la $115-120^\circ C$ la presiunea obișnuită. Randament, 75%.

b) 2-metil-4-tritriacantanona: $C_{29}H_{59}COCH_2CH(CH_3)_2$. Condensarea între bromura de nonacosil-magneziu și clorura acidului isovalerianic se face la fel ca și în cazul preparării 4-tritriacantanonei. Produsul solubil în alcool se recristalizează din alcool și apoi din alcool absolut.

S-a obținut o substanță cu $pt = 67,5 - 68,5\%$, care a dat următoarele rezultate la analiza elementară:

32,57 mg substanță; 98,83 mg CO_2 ; 41,57 mg H_2O .

Găsit:

$$H = 14,28\%$$

$$C = 82,76\%$$

față de

$$H = 13,82\%$$

$$C = 82,93\%$$

calculate din formula brută $C_{34}H_{68}O$ a 2-metil-4-tritriacantanonei. Randament, 50%.

Substanța nu este descrisă în literatură.

c) 2-metil-tritriacantanul: $C_{31}H_{63}CH(CH_3)_2$. Reducerea 2-metil-tritriacantanonei s-a făcut la fel ca și în cazul preparării nonacosanului, după KISNER-WOLF.

Produsul reacției se tratează cu soluția de acid clorhidric pînă la reacție ușor acidă. Se extrage cu benzen, se spală cu carbonat de sodiu, apoi cu apă, și se usucă pe clorură de calciu. Se filtrează și se îndepărtează benzenul. Reziduul se recristalizează într-un amestec de acetonă-eter 2:1 și apoi dintr-un amestec acetonă-eter 1:1.

Operația s-a repetat încă de patru ori pînă s-a obținut substanță pură, cu $pt = 64 - 65^\circ C$. La analiza elementară s-a obținut:

31,06 mg substanță; 96,80 mg CO_2 ; 40,75 mg H_2O .

Găsit:

$$H = 14,68\%$$

$$C = 85,00\%$$



față de

$$\begin{aligned} H &= 14,64\% \\ G &= 85,36\% \end{aligned}$$

calculat din formula brută $C_{34}H_{70}$. Randament, 50%

Isoparafina nu este descrisă în literatură.

4. PREPARAREA HEPTATRIACONTANULUI: $C_{37}H_{76}$

a) *Clorura acidului caprilic*: $ClCO(CH_2)_6CH_3$. S-a procedat la fel ca și în cazul clorurii acidului undecilenic. Distilă între 83–85°C la 15 mm. Randament, 80%.

b) *8-heptatriaconanona*: $C_{29}H_{58}CO(CH_2)_6CH_3$. După ce s-a preparat bromura de nonacosil-magneziu s-a condensat acest derivat cu clorura acidului caprilic, la fel ca și în cazul 2-metil-4-triacontanonei. Cetona obținută prin tratare cu alcool la cald s-a recristalizat din alcool și eter de petrol.

S-a obținut o substanță cu $pt = 82 - 83^\circ C$, care la analiza elementară a dat:
36,10 mg substanță; 109,64 mg CO_2 ; 44,56 mg H_2O .

Găsit:

$$\begin{aligned} H &= 13,80\% \\ C &= 82,83\% \end{aligned}$$

față de

$$\begin{aligned} H &= 13,85\% \\ C &= 83,14\% \end{aligned}$$

calculate din formula $C_{37}H_{74}O$ a heptatriaconanonei. Randament, 30%.

Substanța nu este descrisă în literatură.

c) *Heptatriaconanul*: $C_{37}H_{76}$. Reducerea cetonei pentru obținerea heptatriaconanului s-a făcut în același mod ca în cazul nonacosenonei, după KISNER-WOLF. Produsul reacției se acidulează cu acid clorhidric, se trece printr-o pilnie de separare, se extrage cu eter de petrol, se spălă cu apă și se usuă pe clorură de calciu, îndepărțindu-se et.rul pe baia de apă. Reziduul se recristalizează de mai multe ori din eter de petrol. S-a obținut o substanță cu $pt = 77 - 78^\circ C$, care, supusă analizei elementare, a dat următoarele rezultate:

40,68 mg substanță; 52,85 mg H_2O ; 127,1 mg CO_2

Găsit:

$$\begin{aligned} H &= 14,54\% \\ C &= 85,21\% \end{aligned}$$

față de

$$\begin{aligned} H &= 14,61\% \\ C &= 85,38\% \end{aligned}$$

calculate din formula brută $C_{37}H_{76}$ a heptatriaconanului. Randament, 50%.



IV. CONCLUZII

1. În lucrarea de față s-au preparat cinci hidrocarburi parafinice (tetraacosanul, octacosanul, nonacosanul, tritriacantanul și heptatriacantanul), o olefină (nonacosenul), și o isoparafină (2-metil-tritriacantanul).

O parte din aceste hidrocarburi, ca nonacosenul, nonacosanul, tritriacantanul, heptatriacantanul și metil-tritriacantanul, au fost sintetizate acum pentru prima oară, iar tetraacosanul și octacosanul au fost sintetizate printr-o metodă nouă.

2. Toate aceste hidrocarburi au fost preparate prin condensarea derivărilor magnezieni, cu cetone, aldehide și cloruri acide.

Rezultatele cele mai bune s-au obținut prin condensarea derivărilor magnezieni cu cloruri acide, unde, pe lîngă randamentele superioare, sunt de remarcat operații mai simple și mai puțin numeroase, care conduc la hidrocarbura urmărită.

3. Prepararea și condensarea derivatului magnezian cu 29 atomi de carbon s-a făcut cu randamente superioare celui cu 18 atomi de carbon. Astfel, la condensările bromurii de nonacosilmagneziu cu cloruri acide s-au obținut randamente pînă la 60%, în timp ce la condensarea clorurii de octadecil-magneziu cu cetone și aldehide, cît și cu cloruri acide, nu s-a depășit randamentul de 25%.

4. În condensările derivărilor magnezieni cu cloruri acide se obțin, pe lîngă cetonale respective, și alcooli terțiari, care au luat naștere prin acțiunea derivatului magnezian neintrat în reacție, asupra cetonelor formate.

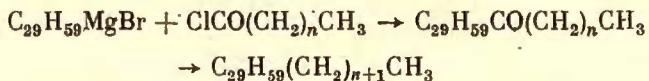
Aceste produse din urmă au proprietăți deosebite: pe cînd produsele principale au puncte de topire ridicate, sunt solubile în alcool la cald și cristalizează ușor din alcool, eter de petrol, sau eter sulfuric, alcooli terțiari au puncte de topire joase, sunt insolubili în alcool metilic și etilic, și nu recristalizează decit cu greu din amestecuri de solventi: alcool-eter sau acetonă-eter, purificarea lor fiind dificilă.

5. Reducerea cetonelor din condensările de mai sus, pentru a ajunge la hidrocarburi, s-a făcut după KISNER-WOLF sau MÜLLER și SAVILLE, cu unele modificări.

Metoda lui CLEMMENSEN n-a dat rezultate în cazurile de față, ceea ce s-ar explica prin insolubilitatea cetonelor mari în mediu reducător.

6. Din rezultatele obținute în aceste sinteze se pot trage concluzii în legătură cu o metodă de preparare a hidrocarburilor liniare și ramificate superioare: Pentru obținerea de hidrocarburi parafinice pînă la 40 atomi în moleculă se pornește dela bromura de nonacosil, se prepară derivatul magnezian și se condensează cu clorura acidă respectivă.

Cetona care se obține se reduce după KISNER-WOLF sau MÜLLER și SAVILLE modificată:



unde n are valori dela 1-9.



O mărire a lui n peste această valoare nu este recomandabilă deoarece clorurile acide mai mari de 12 atomi de carbon reacționează greu cu compușii magnezieni, dând randamente slabe.

Pentru prepararea hidrocarburilor cu un număr mai mare de 40 atomi de carbon trebuie preparată bromura de tetacontanil $C_{40}H_{81}Br$ și procedat apoi ca mai sus. Această bromură s-ar putea obține printr condensarea bromurii de nonacosil-magneziu cu clorura acidului undecilenic, reducerea cetonei obținute și adiție de acid bromhidric.

Pentru prepararea de isoparafine cu un metil în poziția 2 se poate utiliza la condensare, clorurile acide ale acizilor isobutiric și isovalerianic.





Institutul Geologic al României

C U P R I N S U L

	<u>Pag.</u>
I. Introducere	3
I. Prepararea tetracosanului	5
A) Considerațiuni generale	5
B) Partea experimentală	7
1. Prepararea stearatului de metil	7
2. Prepararea alcoolului octadecilic	8
3. Prepararea clorurii de octadecil	8
4. Prepararea octadecil-ciclohexanolului	8
5. Prepararea 1-octadecil-ciclohexenei	9
6. Prepararea acidului ceto-tetracosanoic	10
7. Prepararea acidului tetracosanoic	10
8. Prepararea tetracosanului	11
II. Prepararea octacosanului	11
A) Considerațiuni generale	11
B) Partea experimentală	15
1. Prepararea ricinoleatului de metil	15
2. Prepararea acidului undecilenic	16
a) Piroliza esterului ricinoleic	16
b) Separarea	16
3. Prepararea aldehidei-ester: oxo-nonan-carbonic	16
4. Prepararea lo-oxi-octacosanatului de metil	17
5. Prepararea acidului octacosanoic	18
6. Prepararea octacosanului	18
III. Prepararea nonacosenului, nonacosanului, tritriacantanului, 2-metil-tritriacantanului și heptatriacantanul	19
A) Considerațiuni generale	19
B) Partea experimentală	24
1. Prepararea nonacosenului și a nonacosanului	24
a) Clorura acidului undecilenic	24
b) 11-nonacosenona	24
c) Nonacosenul	25
d) Bromura de nonacosil	25
e) Nonacosanul	26
2. Prepararea tritriacantanului	26



Pag.

a) Clorura acidului butiric	26
b) 4-tritriacantanona	26
α) Bromura de nonacosil-magneziu	26
β) 4-tritriacantanona	27
c) Tritriacantanul	27
3. Prepararea 2-metil-tritriacantanului	28
a) Clorura acidului išovalerianic	28
b) 2-metil-4-tritriacantanona	28
c) 2-metil-tritriacantanul	28
4. Prepararea heptatriacantanului	29
a) Clorura acidului caprilic	29
b) 8-heptatriacantanona	29
c) Heptatriacantanul	29
V. Concluzii	30





Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

**INTreprinderEA
POLIGRAFICĂ nr. 4
BUCUREŞTI**



Institutul Geologic al României