

Fig. 17. Gas chromatogram of a mixture of methyl esters of fatty acids from the preen gland wax of geese and swans (conditions identical with those given in Fig. 12)

rotation of (III). It is $[\alpha]_D^{20} - 31.0^\circ$ in chloroform, (C_{14} ester from goose $[\alpha]_D^{22} - 33.3^\circ$, undiluted 1), which indicates D-configurations of the centres at positions 2 and 8. The structure of (III) is therefore (—)-methyl 2D, 4D, 6D, 8D-tetramethyldecanoate.

The results of the analysis of the acid moiety of the preen gland wax is summarized in Table 2.

Discussion

The biosynthetic route by which the branched acids are synthesized is a matter of interest. *K. E. Murray*⁶ suggested that the C_{14} acid from the secretion of geese is derived in the ordinary fatty acid synthesis from one acetate and four propionate units. *E. Lederer et al.*²¹ have confirmed this hypothesis using a tracer technique involving the incorporation of propionate- $3-^{14}C$. A parallel experiment with methionine- $^{14}CH_3$ gave negative results. Preliminary analogous experiments by the author on branched acids from ducks indicate a syn-

Table 2

Acids found in the Preen Gland of the Common Swan

Designation of gas chromatographic peak (methyl ester)	Structure	Relative abundance [%]
I	2D, 4D, 6D-trimethyloctanoic acid	42.0
II	2D, 4D, 6D-trimethylnonanoic acid	44.5
III	2D, 4D, 6D, 8D-tetramethyldecanoic acid	11.4
IV	2D, 4D, 6D, 8D-tetramethylundecanoic acid	2.1
		100

thesis from acetate and propionate units in a similar manner.

The three species of birds so far investigated i. e. the domestic goose, the Peiping duck (*Anas platyrhynchos L.*) and the mute swan (*Cygnus olor*) all belong to the same family of birds, the family of Anatidae. The investigations of the free flowing preen gland secretion of these three related species reveal the remarkable fact that the waxes are quite different with regard to fatty acid content. The goose has only tetramethyl-substituted aliphatic acids whereas the swan possesses mainly trimethyl-substituted acids. In these species the biosynthesis leads to a maximum number of methyl branches at the carbon chain. On the other hand, the fatty acids in the secretion from Peiping ducks contain, apart from straight chain acids, only monomethyl-branched fatty acids regardless of the total number of carbon atoms in the molecule. The interesting question arises whether this high specificity of the different genera for synthesizing fatty acids is typical for the family of Anatidae and to what extent the results of the analyses can be used for understanding the relationship between different species. The answer to this question represents only one of the many interesting aspects in this particular field of wax chemistry.

Silicium enthaltende hitze- und kältebeständige Öle und Fette*

Von Dr. R. M. Ismail

Aus dem Zentrallaboratorium der Dynamit Nobel AG, Troisdorf

Aus Fettsäurederivaten und polyfunktionellen Silanen wurden neuartige Organo-organoxy-silane mit hohen Molekulargewichten in guten Ausbeuten hergestellt. Die erhaltenen Öle vereinigen in sich die Eigenschaften herkömmlicher Öle mit thermischer Beständigkeit. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur und die thermogravimetrische Untersuchung einiger der hergestellten Verbindungen im Vergleich zu Orthokieselsäureestern werden beschrieben.

Huiles et graisses thermo- et cryostables contenant du silicium

On a préparé avec de bons rendements des organo-organoxy-silanes nouveaux à poids moléculaires élevés à partir de dérivés d'acides gras et de silanes polyfonctionnels. Les huiles obtenues réunissent en elles les propriétés des huiles usuelles et en plus une stabilité thermique. L'auteur décrit la viscosité en fonction de la température et l'étude thermo-gravimétrique de quelques-uns des composés préparés, comparativement aux esters d'acide ortho-silicique.

Besondere Bedeutung erlangten in den letzten Jahren Polysiloxane mit wechselnden Polymerisationsgraden.

* Vortrag anlässlich der 8. Tagung der Internationalen Society for Fat Research am 15. 10. 1966 in Budapest; 7. Mitteilung über Silicium-organische Verbindungen; 6. Mitteilung: R. M. Ismail, Z. Naturforsch. 19 b, 964 [1964].

Silicium-Containing Heat and Cold Stable Oils and Fats

New types of organoorganoxy silanes have been prepared in good yield from fatty acid derivatives and functional silanes. The oils obtained show properties of conventional oils with thermal stability. The relation of viscosity to temperature and the thermogravimetric examinations of some of the prepared compounds in comparison to orthosilicates are described.

Кремнесодержащие жаро- и морозостойкие масла и жиры.

Из дериватов жирных кислот и полифункциональных силанов с хорошим выходом получены новообразные органо-органоксиланы высокого молекулярного веса. Полученные масла соединяют в себе свойства обычных масел и термическую стойкость. Описываются зависимость вязкости от температуры и термогравиметрическое исследование некоторых из полученных соединений в сравнении с эфирами ортокремневой кислоты.

Sie sind als „Siliconöle“ im Handel¹. Daneben beanspruchen die monomeren Kieselsäureester ein großes Interesse. Durch Austausch von Organoxy-Resten gegen Organo-Reste der Kieselsäureester wurden Organo-

¹ W. Noll, Angew. Chem. 66, 41 [1954].

organoxysilane hergestellt, die Kieselsäureester in ihren physikalischen Eigenschaften übertreffen. Wir haben gefunden, daß sich aus einfachen Ausgangsprodukten, nämlich aus Fettsäuren und funktionellen Silanen, hitze- und kältebeständige Öle herstellen lassen, die rein formal als Organo-organoxysilane aufgefaßt werden können.

Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutyl-, Tetra-sek.-amyl-orthosilikate sind als hydraulische Flüssigkeiten bekannt². Diese Verbindungen besitzen jedoch niedrige Viskosität und sind sehr hydrolyseempfindlich³. Orthokieselsäureester, die Alkoxygruppen mit mehr als 10 Kohlenstoffatomen enthalten, sind zwar hydrolysebeständiger, besitzen jedoch einen hohen Erstarrungspunkt wie z. B. Tetracetyl-orthosilikat, Schmp. 48° C, und Tetra-stearyl-orthosilikat, Schmp. 56° C.

len als die Alkylsilan-Verbindungen bzw. als die Verbindungen mit ungesättigten Fettsäuren.

Die neuen Organo-organoxy-Verbindungen der gesättigten Reihe haben den Vorteil, daß sie wegen der Abwesenheit von Doppelbindungen oxydationsbeständiger sind als die entsprechenden ungesättigten Verbindungen. Der Austausch einer Organoxygruppe des Kieselsäure-orthoesters von Ricinolsäureester durch eine Organogruppe bringt eine Erhöhung der thermischen Beständigkeit dieser Verbindungen. Durch thermogravimetrische Untersuchung von Tetra-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan und Äthoxy-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan (A) und Amyl-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan (B) mit der Thermowaage der Fa. *Linseis* bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 6.5° C/Min. wurde gefunden, daß der Gewichtsverlust der Verbindungen

Tabelle 1

Abhängigkeit der Viskosität der hergestellten Verbindungen von der Temperatur im Vergleich zu Orthokieselsäure-(sek.)-amylester und Äthoxy-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan

	Viskosität [cStokes]	20° C		40° C		80° C		Analysen		Si [%]	
		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
I Diphenyl-di-(stearinsäure-butylester-12-oxy)-silan	146.9	57.2	15.15	892	75.32	75.39	10.8	10.76	3.3	3.18	
II Decyl-tri-(stearinsäure-butylester-12-oxy)-silan	89.1	42.4	12.85	1234	74.2	73.95	12.1	12.16	2.21	2.27	
III Diphenyl-di-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan	90.3	36.65	10.25	804	74.5	74.6	9.8	9.95	3.5	3.48	
IV Methyl-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan	45.9	22.22	7.93	976	71.26	71.15	11.2	11.06	2.95	2.87	
V Äthoxy-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan	19.28	10.18	4.18	1006	70.6	70.4	10.7	10.8	2.92	2.78	
VI Orthokieselsäure-(sek.)-amylester	3.84	2.24	1.48	376	63.75	63.8	11.73	11.7	7.49	7.45	

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde gefunden, daß aus Fettsäureestern und deren Derivaten hergestellte siliciumhaltige Flüssigkeiten öligere Konsistenz einen relativ flachen Viskositätstemperaturverlauf, niedrige Stockpunkte und hohe Flammpunkte besitzen. Diese neu hergestellten Verbindungen sind den Orthokieselsäureestern in manchen Eigenschaften überlegen. Sie sind wie die Siliconöle wasserklare, farblose, neutrale Flüssigkeiten und voraussichtlich physiologisch einwandfrei, da sie hauptsächlich aus Naturstoffen stammen.

Tab. 1 und Abb. 1 zeigen die Abhängigkeit der Viskosität der von uns hergestellten Verbindungen von der Temperatur im Vergleich zu Orthokieselsäure-(sek.)-amylester und Äthoxy-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan. Danach besitzen die Organo-organoxysilane I, II, III und IV wesentlich höhere Viskositäten als die Kieselsäureester-Verbindungen V und VI. Außerdem zeigt Tab. 1, daß die Organo-organoxysilane je nach Struktur unterschiedliche Viskositäten besitzen. Die Phenylsilan-Verbindungen oder die gesättigte Fettsäure enthaltenden Verbindungen zeigen höhere Viskositätszahlen

unter (A) bei ca. 182° C beginnt, während Amyl-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan (B) bis ca. 208° C stabil ist.

Die von uns hergestellten Verbindungen besitzen einen hohen Flammpunkt und niedrigen Stockpunkt. Tab. 2 zeigt die Flammpunkte sowie Stockpunkte einiger derselben im Vergleich zur Kieselsäureester-Verbindung V.

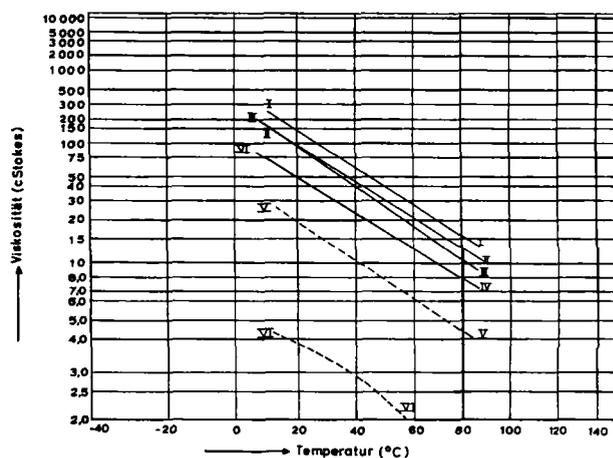


Abb. 1

² W. Noll, DP. 916 340 [1954].

³ H. D. Cogan u. C. A. Setterstrom, Ind. Engng. Chem. **39**, 1364 [1947].

Die arylsilanhaltigen Verbindungen haben höhere Flammpunkte als die alkylsilanhaltigen. Die Stockpunkte sind von der Konstitution der Organo- und Organoxystereste abhängig. Sowohl die Phenylsilan-Verbindungen als auch Verbindungen mit ungesättigten Fettsäurekomponenten besitzen niedrigere Stockpunkte als entsprechende Alkylsilane oder Verbindungen, die gesättigte Fettsäurekomponenten enthalten. Kieselsäureester der gesättigten Fettsäuren haben hohe Stockpunkte, z. B. hat Tetra-(Stearinsäuremethylester-12-oxy)-silan den Stockpunkt von 10° bis 12° C. Die Kieselsäureester-Verbindung V (Tab. 2) hat einen niedrigen Flammpunkt und relativ hohen Stockpunkt im Vergleich zur Verbindung IV, welche in etwa das gleiche Molgewicht besitzt.

Es ist bemerkenswert, daß die von uns hergestellten Organo-organoxysilane trotz ihrer relativ hohen Molgewichte wesentlich tiefere Stockpunkte als die Ausgangsfettsäureester besitzen, wie der Vergleich der Stockpunkte der Verbindungen I, II, III, IV (Tab. 2) mit Hydroxystearinsäurebutylester (Mol.-Gew. 357, Schmp. 43° C) und Ricinolsäuremethylester (Mol.-Gew. 312, Stockpunkt -20° C) zeigt.

Tabelle 2

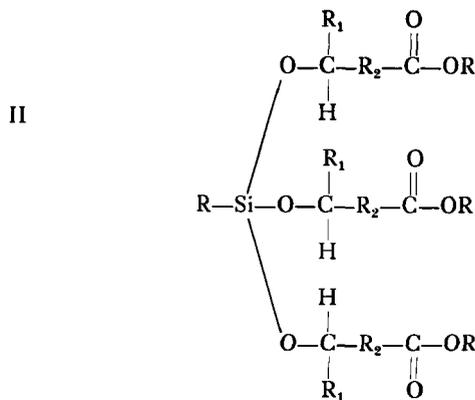
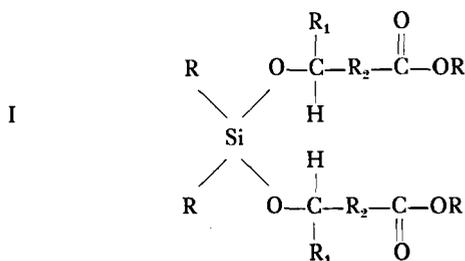
Flammpunkte und Stockpunkte einiger hergestellter Verbindungen im Vergleich zu Äthoxy-tri(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan

Verbindung	Flammpunkt* [°C]	Stockpunkt** [°C]
I Diphenyl-di-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silan	290	-35
II Decyl-tri-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silan	240	-10
III Diphenyl-di-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan	260	-40
IV Methyl-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan	240	-50
V Äthoxy-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan	200	-18

* Flammpunkt nach DIN 51 584

** Stockpunkt nach DIN 51 583

Wird die höhere aliphatische Estergruppe der Hydroxyfettsäure so ausgewählt, daß diese mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält, so werden wachsartige Verbindungen erhalten (Tab. 3). Auf dieser Basis wurden zahlreiche wachsartige Verbindungen der folgenden Formeln hergestellt, worin sowohl die Estergruppe als auch die Organoreste des Silicium variiert wurden:



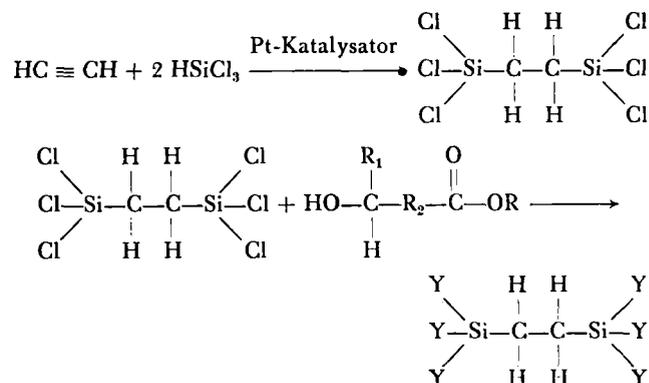
R = Alkyl- oder Arylrest

R₁ = CH₃-(CH₂)₅-

R₂ = -(CH₂)₁₀- oder -(CH₂)₇-CH = CH-CH₂-

Außer den Organo-organooxy-Verbindungen mit niederem Alkoxy-Rest wurden in der gleichen Weise polyfunktionelle Silane mit Hydroxyfettsäureestern umgesetzt. Die Herstellung dieser polyfunktionellen Silane erfolgt nach bekannten Verfahren durch die Anlagerungsreaktion von Trichlorsilan in Gegenwart von Platin-Katalysatoren an Olefine⁴. Das Anlagerungsprodukt von Trichlorsilan an Styrol (Phenyläthyltrichlorsilan) reagiert ebenfalls mit Hydroxystearinsäurebutylester bzw. Hydroxystearinsäuremethylester. Tab. 4 zeigt einige physikalische Eigenschaften der erhaltenen Produkte.

Die Umsetzung von Bis-(trichlorsilyl)-äthan mit Hydroxystearinsäureester bzw. Ricinolsäureester brachte Produkte mit den in Tab. 5 aufgeführten Werten. Folgendes Reaktionsschema verdeutlicht ihre Entstehung:



R = Alkyl- oder Arylrest

Y = $-\text{O}-\text{C}-\text{R}_2-\text{C}-\text{OR}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{H}$

R₁ = CH₃-(CH₂)₅-

R₂ = -(CH₂)₁₀- oder -(CH₂)₇-CH = CH-CH₂-

Man kann als polyfunktionelles Silan auch Hexachlordisiloxan verwenden, welches vor kurzem als neuer chemischer Rohstoff in den Handel gebracht worden ist⁵. Die entstandenen hochmolekularen Produkte haben ebenfalls höhere Viskositäten und niedrigere Stockpunkte.

⁴ A. J. Barry, L. Depree, J. W. Gilkey u. D. E. Hook, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2916 [1947].

⁵ W. Krings, Chemiker-Ztg. **89**, 262 [1965].

Tabelle 3
Eigenschaften der hergestellten wachsartigen Verbindungen

Nr.	Verbindung	Mol.-Gew.	Si [%]		Brechungs- index n_D^{70}	Trübungs- punkt [°C] *	Schmelz- punkt [°C]
			gef.	ber.			
I	Dimethyl-di-(stearinsäuretetradecylester-12-oxy)-silan	1048	2.74	2.67	1.4403	30	59 —60
II	Diphenyl-di-(stearinsäuretetradecylester-12-oxy)-silan	1172	2.46	2.39	1.4635	29 —30	48.5—49.5
III	Methyl-tri-(stearinsäuretetradecylester-12-oxy)-silan	1528	1.98	1.836	1.4434	36 —36.5	42.5—43.5
IV	Phenyl-tri-(stearinsäuretetradecylester-12-oxy)-silan	1590	1.84	1.76	1.4520	34 —34.5	36 —36.5
V	Dimethyl-di-(stearinsäurehexadecylester-12-oxy)-silan	1104	2.66	2.57	1.4419	48 —49	65.5—66.5
VI	Diphenyl-di-(stearinsäurehexadecylester-12-oxy)-silan	1228	2.21	2.28	1.4630	41.5—42	55.5—56.5
VII	Methyl-tri-(stearinsäurehexadecylester-12-oxy)-silan	1612	1.76	1.73	1.4441	41.5—42.5	53.5—54
VIII	Phenyl-tri-(stearinsäurehexadecylester-12-oxy)-silan	1674	1.79	1.67	1.4526	38 —38.5	43.0—44
IX	Dimethyl-di-(stearinsäureoctadecylester-12-oxy)-silan	1160	2.32	2.4	1.4423	53	69.5—70.5
X	Diphenyl-di-(stearinsäureoctadecylester-12-oxy)-silan	1284	2.31	2.18	1.4624	48.5—49	59 —60
XI	Methyl-tri-(stearinsäureoctadecylester-12-oxy)-silan	1696	1.73	1.65	1.4451	46 —46.5	62 —63
XII	Phenyl-tri-(stearinsäureoctadecylester-12-oxy)-silan	1758	1.55	1.59	1.4520	47.5—48.5	56 —57.5

* Meßmethode: Die Verbindung wird vollständig aufgeschmolzen und unter Rühren bis zum Auftreten der ersten Trübung abgekühlt (10° C/Min.).

Tabelle 4
Eigenschaften der Phenyläthyl-haltigen Öle

Viskosität bei	Phenyläthyl-tri-(stearinsäure- butylester-12-oxy)-silan				Phenyläthyl-tri-(stearinsäure- methylester-12-oxy)-silan							
	[cPoise]		[cStokes]		[cPoise]		[cStokes]					
20° C	107.8		115.9		72.6		77.3					
40° C	45.4		49.5		31.8		34.3					
60° C	23.7		26.2		34.3		18.5					
Stockpunkt	—38° C				—22° C							
n_D^{20}	1.4711				1.4736							
Mol.-Gew.	1198				1072							
Analysen	C [%]		H [%]		Si [%]		C [%]		H [%]		Si [%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	73.96	74.1	11.61	11.52	2.4	2.34	72.68	72.75	11.11	11.19	2.69	2.63

Die Herstellung dieser Verbindungsgruppe erfolgt in einfacher Weise durch die direkte Umsetzung von di-, tri- und polyfunktionellen Silanen, vorzugsweise Chlor-silanen, mit Hydroxyfettsäureestern⁶⁻⁹. Die Ausbeuten liegen in allen Fällen zwischen 90 und 96 % d. Th.

Die Anwesenheit von mindestens einem Organorest am Silicium vereinfacht die Herstellung der Verbindungen, z. B. können die gewünschten Verbindungen durch

die Umesterungsreaktion in fast quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

Bei der Umesterungsreaktion von 4 Mol Ricinolsäure-ester mit niederem Orthokieselsäureester wie Tetraäthyl-silicat wurde gefunden, daß die Austauschreaktion nur mit 3 Mol Ricinolsäureester stattfindet, während der vierte Äthoxyrest erhalten bleibt. Der verbleibende niedere Alkoxyrest verschlechtert die Eigenschaften dieser Verbindung. Verbindungen dieser Art spalten unter hydrolytischer oder thermischer Beanspruchung den niederen Alkoxyrest leicht ab. Diese Schwierigkeit wird bei unserem Herstellungsverfahren durch die Verwendung

⁶ R. M. Ismail, Fette · Seifen · Anstrichmittel 66, 356 [1964].

⁷ R. M. Ismail, Helv. Chim. Acta 47, 2405 [1964].

⁸ R. M. Ismail, DAS 1 182 232 [1963]; DAS 1 210 849 [1966].

⁹ BP. 503 614.

Tabelle 5

Eigenschaften der Umsetzungsprodukte von Bis-(trichlorsilyl)-äthan mit Hydroxystearinsäureester bzw. Ricinolsäureester

Viskosität bei	1,2-[Tri-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silyl]-[tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silyl]-äthan				Bis-[tri-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silyl]-äthan				1,2-[Tri-(stearinsäuremethyl-ester-12-oxy)-silyl]-[tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silyl]-äthan									
	[cPoise]																	
20° C	135				249				126									
40° C	58				93				54									
60° C	33				45				28									
80° C	18				26				16									
Stockpunkt [°C]	-35				-15				-25									
n _D ²⁰	1.4664				1.4625				1.4668									
Mol.-Gew.	2082				2214				1956									
Analysen	C [%]		H [%]		Si [%]		C [%]		H [%]		Si [%]		C [%]		H [%]		Si [%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	72.25	72	11.53	11.47	2.61	2.68	72.8	72.61	11.71	11.83	2.61	2.53	71.33	71.15	11.5	11.24	2.71	2.68

Tabelle 6

Eigenschaften der siloxanhaltigen Öle

Viskosität bei	Hexa-(ölsäuremethylester-12-oxy)-disiloxan				Hexa-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-disiloxan							
	[cPoise]		[cStokes]		[cPoise]		[cStokes]					
20° C	105.2		209.7		188.6		202.4					
40° C	46.2		48.9		78.5		85.3					
60° C	24.9		26.7		39.5		43.5					
Stockpunkt	-60° C				-24° C							
n _D ²⁰	1.4702				1.4605							
Mol.-Gew.	1938				2202							
Analysen	C [%]		H [%]		Si [%]		C [%]		H [%]		Si [%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
	70.79	70.6	10.76	10.83	2.91	2.89	72.26	71.9	11.61	11.72	2.62	2.54

von Organochlorsilanen als Ausgangsmaterial vollständig vermieden.

Die Einführung von Hydroxygruppen in Fettsäuren kann nach bekannten Verfahren erfolgen. Durch Halogenieren und nachfolgende Verseifung, durch Oxydation oder Säurehydrolyse ungesättigter Fettsäuren oder durch Hydrierung oder Hydrolyse von Epoxysäuren lassen sich Hydroxyfettsäuren einfach darstellen. Als Ausgangsstoffe unserer Synthesen wurden 12-Hydroxystearinsäureester und Ricinolsäureester verwendet.

Die vorbeschriebenen Öle eignen sich als hydraulische Flüssigkeiten und Schmiermittel¹⁰⁻¹⁵.

Experimenteller Teil

Methyl-tri-(stearinsäureoctadecylester-12-oxy)-silan

331.78 g (0.6 Mol) 12-Hydroxystearinsäureoctadecylester werden in 1 l Toluol gelöst und nach Versetzen mit 115 g Tributylamin mit 29.9 g (0.2 Mol) Methyltrichlorsilan umgesetzt. 8stdg. Erhitzen vervollständigt die Reaktion. Der Nieder-

schlag wird abgetrennt und die Hauptmenge des Lösungsmittels bei normalem Druck und der Rest unter Vakuum abgedampft. Die Verbindung bleibt in reiner Form zurück. Ausbeute 96 % d. Th.; n_D²⁰: 1.4451; Schmp. 62 bis 63° C.

Analyse: Ber. C 77.15 H 12.26 Si 1.65
Gef. C 77.28 H 12.31 Si 1.73

Phenyläthyl-tri-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silan

213.85 g (0.6 Mol) 12-Hydroxystearinsäurebutylester werden in einer Mischung aus 500 ml Toluol und 50 g Pyridin gelöst. Unter Rühren werden tropfenweise 47.9 g (0.2 Mol) Phenyläthyltrichlorsilan (Sdp. 108° C bei 8 mm Hg, Mol.-Gew. 236) zugegeben. Das Gemisch läßt man ca. 8 Std. am Rückflußkühler bis zur neutralen Reaktion reagieren.

Nach Abkühlen und Abtrennen des Niederschlages wird das Toluol abdestilliert. Es bleibt ein helles, viskoses Öl zurück. Ausbeute 94 % d. Th.; Stockpunkt -38° C; n_D²⁰: 1.4711.

Analyse: Ber. C 74.1 H 11.52 Si 2.34
Gef. C 73.96 H 11.61 Si 2.4

1,2-[Tri-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silyl]-[tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silyl]-äthan

90.66 g Ricinolsäuremethylester und 106.92 g 12-Hydroxystearinsäurebutylester werden in 500 ml Toluol gelöst und mit 11.5 g Tributylamin versetzt. Unter Rühren werden tropfenweise 29.7 g 1,2-Bis-(trichlorsilyl)-äthan (Sdp. 62° bis 64° C)

¹⁰ H. P. Kaufmann, DRP. 528 988 [1931].

¹¹ DRP. 625 077 [1936]; DRP. 662 732 [1938].

¹² G. R. Klein u. H. Nienburg, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2066 [1936].

¹³ F. J. Sowa u. N. Y. Cranford, AP. 2 449 335 [1948].

¹⁴ AP. 2 398 187 [1946].

¹⁵ P. Simon, DBP. 865 172 [1949].

in 20 ml Toluol zugesetzt. Die Reaktion wird durch 8stdg. Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Nach Abkühlen und Abtrennen des Niederschlages wird das Toluol abdestilliert. Es bleibt ein helles, viskoses Öl zurück. Ausbeute 95 % d. Th.; n_D^{20} : 1.4664; Stockpunkt -35°C .

Analyse: Ber. C 72 H 11.47 Si 2.68
Gef. C 72.25 H 11.53 Si 2.61

IR-Untersuchung

Folgende Verbindungen wurden IR-spektroskopisch untersucht:

- 1) Methyl-tri-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan;
- 2) Bis-[tri-(stearinsäurebutylester-12-oxy)-silyl]-äthan;
- 3) Diphenyl-di-(ölsäuremethylester-12-oxy)-silan;
- 4) Diphenyl-di-(stearinsäuremethylester-12-oxy)-silan.

Die IR-Spektren im Bereich von 400 bis 4000 cm^{-1} zeigen die zu erwartenden Strukturmerkmale. OH-Absorptionen wurden nicht beobachtet. Im einzelnen konnten die folgenden IR-Banden zugeordnet werden: Die SiOC-Gruppierungen äußern

sich in allen Fällen durch eine intensive, breite Absorption um 1060 cm^{-1} . Die Estergruppierung $-\text{COOR}$ kommt jeweils in drei Banden bei 1730 bis 35, 1160 bis 70 und 1250 bis 60

cm^{-1} zum Ausdruck. Die $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \quad | \\ \quad \quad \text{H} \end{matrix}$ -Gruppe bei 1) und 3)

ist bei 3000 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung) und 1645 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung) zu erkennen. 1) zeigt die für eine Si-CH₃-Gruppierung typischen Banden bei 1255 und 820 cm^{-1} . Die Phenylgruppen in 3) und 4) machen sich durch eine Reihe scharfer Banden bemerkbar (3060, 3040, 1585, 1480, 1425, 1120/1110, 990, 735, 710 und 610 cm^{-1}). Für die Gruppierung Si (Phenyl)₂ sind die Absorptionen 1120/1110 (Aromatenbande) und 520 cm^{-1} (SiC₂ asymmetrische Valenzschwingung) in 3) und 4) charakteristisch. Die übrigen Absorptionsbanden (2940, 2900, 2840, 1460, 1370, 1355, 720 cm^{-1}) sind CH-Schwingungen der Ricinolsäure- und Hydroxystearinsäureester-Ketten zuzuschreiben.

Herrn Dr. *Beßler* sei für die Auswertung der IR-Spektren gedankt.

„Männliche“ und „weibliche“ Parfüms

Von unserem New Yorker Korrespondenten

Man spricht von einer Liebe auf den ersten Blick. Gibt es auch eine solche auf das erste Hören einer Stimme oder auf die erste Wahrnehmung eines bestimmten Duftes? Der Geruchssinn ist beim Menschen weniger ausgebildet als bei anderen Lebewesen. Bei manchen Menschen spielt er aber doch eine große Rolle, bei Frauen offenbar häufiger als bei Männern. Für viele Menschen ist der reine Duft der geliebten Person reizvoll, für andere die Anwendung eines Parfüms besonders attraktiv. Man spricht von „weiblichen“ und „männ-

lichen“ Parfüms und versteht darunter Duftstoffe, die beim einen oder anderen Geschlecht besonders beliebt sind. Ist diese Vorliebe der Frauen für bestimmte Parfüms, der Männer für bestimmte Duftstoffe angeboren? Oder hat die kulturelle Erziehung zu solchen Unterschieden geführt? Spielen psychologische Einflüsse die Hauptrolle oder sind Nervenapparate bei Frauen und Männer verschieden disponiert? Letzteres, so kann man mit großer Sicherheit sagen, ist nicht der Fall. Die physiologischen Vorgänge im Bereich des Geruchsinns sind bei beiden Geschlechtern dieselben. Aber psychologisch ist der Unterschied erheblich. Dies geht deutlich aus der folgenden Tabelle hervor, die von *K. Bergwein* auf Grund umfassender Studien zusammengestellt wurde.

Bei diesen Duftprüfungen fällt die Bevorzugung von Maiglöckchen-, Erdbeer- und Himbeer-Duft durch Frauen auf, bei Männern die von Pfefferminz- und Tabakduft.

Moderne Parfüms, die die männliche Duftnote betonen, verwenden Motive von Gras und Kräutern, Tabakfeldern, Moos, Farnkraut usw. Aus den Beispielen, die *K. Bergwein* für den Aufbau eines Parfüms mit männlicher Duftnote gibt, sei das folgende ausgewählt:

Beliebtheit der Duftstoffe bei beiden Geschlechtern (Gradmäßig in absteigender Ordnung)

Bei Männern:

1. Fichtennadel
2. Flieder
3. Rose
4. Veilchen
5. Kaffee
6. Zedernholz
7. Wintergreen
8. Apfel, Pfefferminz, Maiglöckchen
9. Schokolade
10. Nelke (Blume)
11. Orange
12. Erdbeeren
13. Vanille
14. Himbeeren
15. Ananas
16. Zitrone, Tabak
17. Lavendel, Menthol
18. Zimt
19. Pfirsich
20. Wein
21. Heliotrop
25. Nelke (Gewürz)
28. Jasmin
29. Kümmel, Russisches Leder
36. Terpentinöl
43. Knoblauch
44. Schweiß

Bei Frauen:

1. Rose, Maiglöckchen
2. Flieder, Fichtennadel
3. Balsam-Düfte
4. Kaffee
5. Erdbeeren
6. Himbeeren
7. Veilchen
8. Zedernholz
9. Ananas
10. Apfel, Vanille
11. Wintergreen, Schokolade, Nelke (Blume)
12. Orange, Zimt
13. Lavendel
14. Nelke (Gewürz), Pfefferminz
15. Pfirsich
16. Zitrone
17. Wein
18. Melone
19. Ahorn
20. Schwarzer Tee
21. Jasmin, Heliotrop
23. Menthol, Muskat
25. Kümmel
30. Tabak
37. Terpentinöl
43. Knoblauch
44. Schweiß

Aufbau eines Parfüms mit männlicher Duftnote

40 mg Aldehyd C 11 10 %	15 mg Zedernholzöl
5 „ Alkohol V 11 10 %	60 „ Phenyläthylalkohol
10 „ Aldehyd MNA 10 %	20 „ Helioflor concr. 8202
120 „ Bergamottöl	15 „ Olibanumöl
30 „ Iso-Bergamate	30 „ Santanol
30 „ Neroliöl Bigar.	90 „ Oak Moss light, 20 %
10 „ Karo Karonde concr. 50 %	10 „ Styrolylacetat
40 „ Nelkenblütenöl, künstlich	60 „ Jasminblütenöl, künstlich
50 „ Zdravetzöl Ia, Blug	50 „ EME extra light 6033
20 „ Muguet	30 „ Mouscal 5237
20 „ Ylang-Ylangöl, extra	60 „ Vetiveröl Ia, Reunion
30 „ Vetiverylacetat, special	20 „ Moschusketon (musc ketone)
20 „ Patschuliöl Ia	20 „ Benzoinextrakt, Siam 10 %
30 „ Orangenschalenöl, Guinea 10 %	40 „ Cuirisal 3085
15 „ Cedrylacetat	10 „ Ambrofix 1865
	1000 mg