

Nachstehende Tafel führt die Haltezeiten auf, die außer den Haltezeiten bei der Erstausscheidung von Krystallen beobachtet wurden. Die Haltezeiten, die dem eutektischen Gemisch von Blausäure und Äther entsprechen, sind ein wertvoller Hinweis für die Existenz der Verbindung. Trägt man nämlich diese Haltezeiten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf, so erhält man eine Gerade, die nicht auf einen Punkt der Zusammensetzung 0 Mol.-Proz. Äther hinführt, sondern zu einem der Zusammensetzung 50 Mol.-Proz. Äther.

| Nr. | Mol.-Proz. Äther | 2. Haltezeit in Min. | t °C | Nr. | Mol.-Proz. Äther | 2. Haltezeit in Min. | t °C |
|-----|---------------------|-------------------------|---------|-----|---------------------|-------------------------|---------|
| 25 | 49.9 | 3.0 | —87.0 | 27 | 50.9 | 3.5 | —87.0 |
| 31 | 54.6 | 2.0 | —121.5 | 33 | 56.8 | 2.5 | —121.6 |
| 36 | 60.5 | 3.0 | —121.4 | 39 | 64.6 | 4.0 | —121.8 |
| 40 | 66.9 | 4.6 | —121.7 | 42 | 69.5 | 5.0 | —121.5 |
| 46 | 76.5 | 6.0 | —121.7 | 52 | 85.5 | 5.0 | —121.5 |
| 54 | 88.8 | 4.1 | —121.5 | 55 | 90.8 | 3.5 | —121.6 |

188. Herbert Koch und Friedrich Hilberath: 3.4-Diäthyl-hexen-(3) und 3.4-Diäthyl-hexan. Eine kurze Mitteilung über Darstellung und Eigenschaften.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]
(Eingegangen am 2. Oktober 1940.)

Im Verlaufe einer Untersuchung¹⁾ über den Einfluß der Olefinstruktur auf die bei der Jodzahlbestimmung nach verschiedenen Methoden auftretenden Substitutionsfehler wurde u. a. auch das 3.4-Diäthyl-hexen-(3) (*symm.* Tetraäthyläthylen) dargestellt. Da dieser Kohlenwasserstoff bisher noch nicht beschrieben wurde, sei an dieser Stelle einiges über Darstellung und Eigenschaften dieses Decens sowie des daraus durch Hydrierung entstehenden 3.4-Diäthyl-hexans mitgeteilt.

Als Ausgangsmaterial für das Olefin diente der entsprechende tertiäre Alkohol, das 3.4-Diäthyl-hexanol-(3). Zunächst wurde nach C. Cope und S. M. McElvain²⁾ aus 500 g Diäthyl-malonsäure-diäthylester, 53 g Natrium und 930 ccm Äthanol durch 6-stdg. Erhitzen auf 250° im Autoklaven bei einem Anfangsdruck von 70 at Wasserstoff Diäthyl-essigsäure-äthylester hergestellt. Bei Fraktionierung des Rohproduktes an einer Drahtspiralkolonne gingen 270 g des gewünschten Esters zwischen 148.0 und 149.5° über.

270 g Diäthyl-essigsäure-äthylester wurden mit 415 g Äthylbromid und 93 g Magnesium in ätherischer Lösung nach Grignard umgesetzt. Nach Aufspaltung der Grignard-Verbindung wurde der hierbei gebildete Decylalkohol in üblicher Weise aufgearbeitet und der restliche Ester durch 2-stdg. Sieden mit methylalkohol. Kalilauge entfernt. Die Ausbeute an 3.4-Di-

¹⁾ H. Koch u. F. Hilberath, Brennstoff-Chem. 21, 185 [1940]. Vergl. auch F. Hilberath, Dissertat. Kiel, 1940, S. 46 (D 8).

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4319 [1932].

äthyl-hexanol-(3) betrug 144 g. Die Dehydratisierung des Alkohols wurde mittels Oxalsäure durch 8-stdg. Erhitzen auf 110° vorgenommen. Zur Begünstigung der Durchmischung wurde hierbei der Reaktionskolben soweit evakuiert, daß ein gelindes Sieden unter Rückfluß erreicht wurde. Nach Abdestillieren im Vaknum, 4-maligem Auswaschen und Trocknen über Calciumchlorid verblieben 126 g Decen, in dem ein Gemisch von 3,4-Diäthyl-hexen-(2) und -(3) vorliegen mußte. Entsprechend den von F. C. Whitmore und W. L. Evers³⁾ bei der Dehydratisierung von tertiären Alkoholen des gleichen Typus erhaltenen Ergebnissen war damit zu rechnen, daß vorwiegend das letztere Isomere gebildet worden war. Es war ferner zu erwarten, daß dieses 3,4-Diäthyl-hexen-(3) seiner Struktur entsprechend den höheren Siedepunkt besitzen würde.

Das Decengeniisch wurde über Natrium-Kalium-Legierung an einer 80 cm hohen Glasspiralrohrkolonne nach Jantzen, mit einer Wirksamkeit entsprechend 21 theor. Böden, fraktioniert destilliert. Bei der Aufspaltung in die zwei Komponenten fiel das niedriger siedende Isomere erwartungsgemäß in geringerer Menge an; auf die Isolierung des reinen Kohlenwasserstoffs wurde verzichtet. Auf Grund der Anreicherung liegt der Siedepunkt dieses Olefins bei etwa 154°. Das höhersiedende Isomere konnte leicht isoliert und rein erhalten werden. Es ging nach 4-maliger Fraktionierung bei 158.0 bis 158.15° über. Das Verhältnis der beiden Decen-Isomeren betrug etwa 15:85. Die höhersiedende Verbindung war nach dem Gang der Synthese als das 3,4-Diäthyl-hexen-(3) anzusehen. Die Bestimmung der physikalischen Daten⁴⁾ ergab:

Sdp. _{758.0} 158.10°; Sdp. _{754.0} 157.85°; Sdp. ₇₆₀ 158.2° (korrig.); d₄²⁰ 0.7645; n_D²⁰ 1.4338.

Einige Versuche, für dieses Decen durch oxydativen Abbau einen exakten Strukturdurchweis zu erbringen, führten nicht zum Ziel. Bei der Oxydation wurden sowohl mit Kaliumpermanganat als mit Bleitetraacetat ausschließlich die Seitenketten angegriffen. Ebenso zeigte die Ozonisation mit anschließender katalytischer Hydrierung einen anomalen Verlauf. Dieses auffallende Verhalten des Decens ist wahrscheinlich durch die Tatsache zu erklären, daß die Doppelbindung eine sehr geringe Aktivität zeigt, während andererseits ungewöhnlich leicht Substitution eintritt. Dies geht aus den Ergebnissen der verschiedenen Jodzahl-Bestimmungen und dem Verhalten bei der Hydrierung hervor. Bei Anwendung der Jodrhodan-Methode nach H. P. Kaufmann und H. Große-Oetringhaus⁵⁾, die nach unseren Erfahrungen bei Monoolefinen als die zuverlässigste Jodzahl-Methode anzusprechen ist, ergab eine Doppelbestimmung die Werte 180.6 und 183.0, die mit der theoretischen Jodzahl 181.3 gut übereinstimmen. Demgegenüber wurde bei Verwendung von JCl-Lösung nach J. J. Wijs⁶⁾ und von NaBr-Br₂-Lösung nach H. P. Kaufmann⁷⁾ eine starke Substitution beobachtet. Die Jodzahlwerte lagen im ersten Falle 25% und im zweiten Fall 110% über der theor. Jodzahl. Es ist dies die stärkste Substitutionsneigung, die wir bei der JZ-Bestimmung

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 812 [1933].

⁴⁾ Die Bestimmung des Siedepunktes erfolgte in dem Siedeapparat nach U. v. Weber, Angew. Chem. **52**, 607 [1939].

⁵⁾ B. **70**, 911 [1937]; Erdöl u. Teer **14**, 199 [1938].

⁶⁾ B. **31**, 750 [1898]; Ztschr. angew. Chem. **11**, 291 [1898].

⁷⁾ Ztschr. Unters. Lebensmittel **51**, 3 [1926].

von Olefinen bisher beobachteten. Eine auffallend geringe Aktivität zeigte das Decen dagegen bei Verwendung des schwächeren und eine Substitution vermeidenden Reagens, das von H. Große-Oetringhaus⁸⁾ zur JZ-Bestimmung vorgeschlagen wurde und aus einer Lösung von JCl in mit CaCl_2 gesättigtem Methanol besteht. Hierbei wurde ein mittlerer JZ-Wert von nur 77.0 (theor. 181.3) erhalten, während eine Vergleichsprobe von Hexen-(1) mit demselben Reagens den mit der Theorie übereinstimmenden Wert von 301.1 (theor. 301.8) ergab. Die hieraus ersichtliche, verhältnismäßig geringe Neigung der Doppelbindung des 3.4-Diäthyl-hexens-(3) zur Absättigung mit Halogen findet eine Parallel in dem Verhalten bei der katalytischen Hydrierung.

Bei der Hydrierung wurde in folgender Weise verfahren: Zunächst wurden 29 g des Decens in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1 g Platin-oxyd (nach R. Adams) bei Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 4 Stdn. war noch kein Wasserstoff verbraucht worden. Zur Prüfung des Katalysators auf seine Aktivität wurden hierauf 10 ccm einer Mischung aus Hexen-(1) und -(2) zugegeben. Nach schnellem Verbrauch der für das Hexengemisch berechneten Wasserstoffmenge konnte keine weitere Aufnahme mehr beobachtet werden. Der Platinoxyd-Katalysator war demnach für die Hydrierung dieses Decens nicht aktiv genug. Eine weitere Decen-probe konnte in alkoholischer Lösung mittels Palladium-Tierkohle jedoch glatt hydriert werden. Das Produkt war vollständig gesättigt, wie eine Jodzahlbestimmung ergab. Beim Durchsatz an einer Mikrokolonne (Wirksamkeit entsprechend 15 theor. Böden) ging das Decan konstant über. Alle Fraktionen zeigten den gleichen Brechungsindex. Es mußte folglich einheitliches 3.4-Diäthyl-hexan (*symm.* Tetraäthyläthan) vorliegen. Dieser Kohlenwasserstoff ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Lediglich die Tafeln von G. Egloff⁹⁾ enthalten eine private Mitteilung von W. G. Lovell über einige physikalische Konstanten. Diese stimmen jedoch mit den Ergebnissen unserer Messungen nicht überein, wie nachstehender Vergleich zeigt:

| | Sdp._{760} | d_4^{20} | n_D^{20} |
|------------------------|---------------------|------------|------------|
| Angabe von Lovell..... | 157.5 ⁰ | 0.744 | 1.4184 |
| Eigene Messung..... | 160.7 ⁰ | 0.7514 | 1.4200 |

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann ergab auf Grund von vier Messungen den mittleren Wert 143 (theor. 142.2).

Bei der Einwirkung von Brom auf das 3.4-Diäthyl-hexan unter Bestrahlung mit einer Quarzlampe wurde, ebenso wie es V. N. Ipatieff und A. v. Grosse¹⁰⁾ bei dem in seiner Struktur ähnlichen 2,3-Dimethyl-butan (*symm.* Tetramethyläthan) beobachteten, ein krystallines Bromierungsprodukt erhalten, das jedoch noch nicht näher untersucht wurde.

Das Raman-Spektrum des von uns dargestellten Decans wurde von Hrn. Dr. J. Goubeau im Chemischen Institut der Universität Göttingen aufgenommen, wobei folgende Linien ausgemessen wurden:

170(2), 333(8), 442(7), 465(6), 582(2), 713(8), 768(6), 829(8), 868(7), 914(8), 960(8), 1012(7), 1043(9), 1158(7), 1168(7), 1260(7), 1314(4), 1360(5), 1454(10), 2873(9), 2909(10), 2930(9), 2962(8).

⁸⁾ Brennstoff-Chem. 19, 417 [1938].

⁹⁾ Physic. Const. of Hydrocarbons, New York 1939, Bd. 1.

¹⁰⁾ Amer. chem. Soc. Meeting, Rochester 1937.