

Stearinsäuredodecylester nach Krafft hergestellt¹⁷⁾, durch längeres Erhitzen von Dodecylalkohol und Stearinsäure auf 230° und Spaltung des Esters bei 340—360° 600 mm.

Spaltung des Ölsäureozonides.

100 g reine Ölsäure (JZ. 108) wurden in 200 ccm Chloroform gelöst und bei —5° ozonisiert. Dauer 3 Stdn.; Ausb. 123 g Ozonid statt 117.6 g. Dicker Sirup, der noch lösungsmittelhaltig war. Er wurde mit Äther verdünnt und diese Lösung bei 90° langsam in 1 l Wasser so eintropfen gelassen, daß der Äther und das Chloroform dabei abdestillierten. Hierauf wurden 400 g Silberoxyd zugesetzt und unter Röhren im Laufe von 1 Stde. 600 g 10-proz. Natronlauge zugegeben und noch 3 Stdn. gerührt. Nach dem Versetzen mit 600 g konz. Salpetersäure und 2-stdg. Röhren wurden die Säuren in Äther aufgenommen. Ausb. an Säuregemisch 117 g, d. s. 95.5% d. Theorie. 100 g Säure wurden aus einem Claisen-Kolben bei 3.6 mm destilliert:

100—130°: 42.5 g Pelargonsäure, SZ. 362 statt 354, Ausb. 93% d. Th.; 130—230°, Hauptfraktion: 48.0 g Azelainsäure, SZ. 575 statt 595, Ausb. 88% d. Th., Rückstand 8.0 g.

Spaltung eines Olefins im Gemisch mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff.

200 g eines Olefin-Kohlenwasserstoff-Gemisches vom Siedebereich 260—280°, mittlerem Mol.-Gew. 212¹⁸⁾, d_{20} 0.7790 und einem Gehalt von 50% Olefinen wurden in 200 ccm Pentan gelöst und bei —15° ozonisiert. Das Ozonid, 223 g, wurde bei 90° in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 600 ccm 10-proz. Natronlauge gegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 102 g Fettsäuren, SZ. 238, 104 g Kohlenwasserstoff, d_{20} 0.775.

In der gleichen Weise wurden Dehydratisierungsprodukte höhermolekularer Alkohole sowie Dechlorierungsprodukte von höhermolekularen Halogenalkylen, die hauptsächlich Olefine darstellten, mit Erfolg in Carbonsäuren gespalten. Darüber wird noch berichtet werden.

97. Friedrich Asinger: Verfahren zur Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden ohne Verschiebung der Doppelbindung.

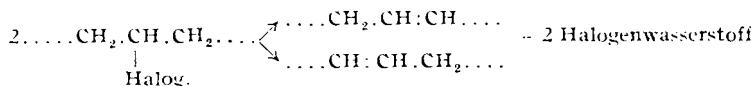
[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]
(Eingegangen am 4. Mai 1942.)

Zur Ortsbestimmung eines Halogenatoms in einem einheitlichen höhermolekularen Alkylhalogenid geht man zweckmäßig so vor, daß man das Halogen durch Halogenwasserstoffabspaltung, welche nicht quantitativ, aber ohne Verschiebung der entstandenen Doppelbindung vor sich gehen muß, entfernt, wobei im allgemeinen zwei Olefine entstehen, durch deren

¹⁷⁾ B. 16, 3023 [1883]; 25, 2243 [1892]; vergl. a. Ida Welt, B. 30, 1493 [1897].

¹⁸⁾ Es handelt sich hier um ein Produkt der thermischen Crackung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe.

Charakterisierung man dann die Stelle, die das Halogenatom innehatte, feststellen kann.



Liegen jedoch Gemische von isomeren Alkylhalogeniden, z. B. gleicher Kettenlänge, aber mit verschiedener Stellung des Halogenatoms vor, so ist es nötig, die Halogenwasserstofabspaltung möglichst quantitativ zu gestalten, um das Gemisch der Olefine in etwa dem gleichen Verhältnis zu erhalten, in dem die Alkylhalogenide zueinander gestanden haben.

Die bisher in der Literatur angegebenen Verfahren zur Abspaltung von Halogenwasserstoff (infolge der verhältnismäßig leichten Zugänglichkeit der Chloride haben diese bisher das größte Interesse beansprucht) sind fast ausschließlich bei den niedermolekularen Chloriden angewendet worden.

Das klassische Verfahren der Behandlung von Alkylchloriden mit alkoholischer Kalilauge führt leicht zur Bildung von Äthern¹⁾, und außerdem findet dabei auch eine teilweise Verschiebung der Doppelbindung statt. Bei den primären höhermolekularen Alkylchloriden verläuft die Ätherbildung nahezu quantitativ, wie die Reaktion von *n*-Dodecylchlorid mit alkoholischer Kalilauge zeigt.

Ebensowenig eignet sich auch die Dechloration der höhermolekularen Alkylchloride mit tertiären Basen, wie Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin usw., da dabei vielfach kernalkylierte Produkte gebildet werden und außerdem Isomerisierung eintritt.

Andererseits ist auch die Überführung der Alkylhalogenide in quartäre Basen durch Umsetzung mit Trimethylamin und nachträgliche Behandlung mit Silberoxyd nicht gangbar, da ihre Olefinspaltung, wie bereits v. Braun gefunden hat²⁾, nicht ausschließlich unter Ablösung des größeren Alkylrestes in Form von Olefin vor sich geht, sondern dabei auch der betreffende höhermolekulare Alkohol gebildet wird.

Die in der Patentliteratur hauptsächlich angegebenen Verfahren zur Dechloration unter Olefinbildung bestehen im Überleiten des Chloralkyls über Dechlorationskatalysatoren bei höherer Temperatur³⁾. Bei dieser Arbeitsweise, die zwar zu praktisch chlorkreinen Produkten führt, tritt aber eine weitgehende Verschiebung der Doppelbindung ein, besonders bei den höhermolekularen Halogenalkylen. Diese Verschiebung, die unter Umständen nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten verläuft, wird später noch Gegenstand einer Untersuchung sein.

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff gelingt jedoch mit verhältnismäßig guten Ausbeuten und im allgemeinen ohne merkbare Wanderung der Doppelbindung, wenn man das höhermolekulare Alkylhalogenid mit Silberstearat oder Silberpalmität in Benzollösung bei 200–250° im ver-

¹⁾ Vergl. z. B. Ida Welt, B. **30**, 1493 [1897].

²⁾ A. **382**, 9 [1911].

³⁾ Vergl. z. B. C. **1933** I, 847; **1935** II, 2880; **1939** II, 729. Auch durch einfaches Erhitzen höhermolekularer Chlorparaffine auf 300° wurde Chlorwasserstoff abgespalten. Vergl. Schaaerschmidt u. Thiele, B. **53**, 2128 [1920]; H. Scheller, B. **72**, 1917 [1939].

silbernen oder verbleiten Autoklaven behandelt. Es entsteht dabei, wenigstens bei den primären Halogeniden, der Stearinsäureester des dem Alkylhalogenid zugeordneten Alkohols, welcher bei höherer Temperatur bekanntlich in Stearinsäure und Olefin gespalten wird.

Bei den sekundären Alkylhalogeniden, das sind in überwiegendem Maße z. B. die Chlorierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, geht die nachträglich vorzunehmende Spaltungsreaktion des Esters wahrscheinlich bedeutend leichter vor sich als bei den primären, so daß man schon während der Esterbildung bei 200° teilweise Olefin und Stearinsäure erhält. Die Dauer der Reaktion und die Reaktionstemperatur richten sich nach der Konstitution des Halogenids bzw. nach der Art des Halogens.

Der Verlauf der thermischen Spaltung von Estern höhermolekulärer Säuren mit höhermolekularen primären Alkoholen wurde bereits von Krafft am Beispiel des Hexadecylpalmitats bewiesen⁴⁾. Beim Erhitzen desselben auf 320° entstehen Palmitinsäure und Hexadecylen-(1).

Die Konstitution des Hexadecylens aus Walrat wurde in letzter Zeit abermals auf chemischem Wege und durch refraktometrische Messungen bestätigt⁵⁾.

Durch die Umsetzung mit Silberstearat ließ sich z. B. 7-Chlor-pentadecan in ein Gemisch von Pentadecylen-(7) und Pentadecylen-(8), 2-Chlor-dodecan in ein Gemisch von Dodecylen-(1) und Dodecylen-(2) und *n*-Dodecylbromid in Dodecylen-(1) überführen. Die Arbeitsweise kann auch mit Erfolg auf komplexere Gemische von isomeren höhermolekularen aliphatischen Alkylhalogeniden übertragen werden, worüber später noch gesondert berichtet werden wird.

Bei der Abspaltung von primär gebundenem Chlor, die schwieriger vor sich geht als bei sekundär gebundenem, tritt immer, auch bei vorsichtigem Arbeiten, eine geringe Verschiebung der Doppelbindung ein. Aber auch aus *n*-Dodecylbromid entsteht bei der Abspaltung von Brom mit Hilfe von Silberstearat ein Dodecylen-(1), das nach der Ozonisierung und oxydativen Aufspaltung mit Silberoxyd⁶⁾ neben der Hauptmenge von 94% an Undecylsäure noch etwa 5—7% Decylsäure und manchesmal auch ganz wenig niedrigerer Säuren liefert.

Eine ähnliche Verschiebung tritt aber auch bei der Darstellung endständiger Olefine mit Hilfe der Grignard-Reaktion ein und ist immer mehr oder weniger bei der Bildung endständiger Olefine zu beobachten. Auch Hexadecylpalmitat liefert bei der Spaltdestillation nach Krafft kein 100-proz. reines Hexadecylen-(1). Dieses ist noch mit, allerdings nur geringen, Mengen isomerer Hexadecylene verunreinigt.

Bei der Abspaltung von Halogen aus sekundären Halogeniden, die wesentlich leichter vor sich geht, wurde bisher keine Verschiebung der Doppelbindung festgestellt.

⁴⁾ B. **16**, 3023 [1883].

⁵⁾ Watermann van 't Spijker u. van Westen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1103 [1929]; Langedijk u. Stedehouder, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 526 [1937]; Schoorl, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 719 [1938].

⁶⁾ Vergl. die vorangehende Arbeit, B. **75**, 656 [1942].

Beschreibung der Versuche.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus *n*-Dodecylbromid mit Hilfe von Silberstearat.

Eine 25-proz. Lösung von Dodecylbromid in Benzol wurde mit etwas mehr als der theoret. Menge Silberstearat⁷⁾ versetzt und in einem versilberten Rührautoklaven 24 Stdn. auf 200° erhitzt. Es wurde vom Bromsilber abfiltriert und das Benzol über eine 3-fache Widnier-Kolonne abdestilliert. Sollte das Halogensilber kolloidal ausfallen, so setzt man etwas Bleicherde zu und filtriert. Die Bleicherde ist aber peinlichst zu entfernen, da sie sonst bei der weiteren Aufarbeitung zu einer Isomerisierung des Olefins führen kann.

Der Rückstand wurde bei 0.8 mm ohne Kolonne überdestilliert und dieses Destillat bei 600 mm der Spaltdestillation unterworfen. Kolbentemperatur gegen Ende der Destillation 320—340°. Sobald Stearinsäure übergeht, wird die Destillation unterbrochen.

Das Destillat wird rektifiziert und nach längerem Stehenlassen über Natrium nochmals destilliert. Ausb. 80—83% d. Theorie. Aus 200 g Dodecylbromid wurden auf diese Weise 112 g Dodecylen vom Sdp.₃ 62—64° erhalten. JZ. 148—149, ber. 151. d_{20} 0.759.

100 g eines nach obiger Arbeitsweise hergestellten Dodecylen wurden in Pentanlösung ozonisiert. Die Aufarbeitung des Ozonides erfolgte, wie in der vorangehenden Mitteil.⁸⁾ beschrieben wurde.

Es wurden erhalten 7 g Unverseifbares und 96 g Säure, d. s., berechnet auf verbrauchtes Ausgangsprodukt, 93% d. Theorie. SZ. 304, ber. SZ. für Undecylsäure 301. 90 g Säure wurden bei 3.1 mm rektifiziert:

90—130°: 1.4 g, SZ. 350, ber. für Nonylsäure 354; 130—140°: 6.9 g, SZ. 318, nach der Mischungsregel ber. 4.7 g C₁₀ + 2.2 g C₁₁; 140—142°: 78.5 g, SZ. 301, ber. für Undecylsäure 301; Rückstand 2.8 g, SZ. 295, d. s. 2.7 g C₁₁.

Die Destillationsanalyse zeigt, daß auch geringe Mengen, etwa 1.5% Nonylsäure und etwa 5% Decylsäure, gebildet worden sind. Ausb. an Undecylsäure 83.5 g, d. s. 94% d. Theorie.

In gleicher Weise wurde aus Tetradecylbromid Tridecylsäure und aus Dodecylchlorid Undecylsäure erhalten. Dabei wurde immer ein geringer Vorlauf, bestehend aus niedermolekularen, Säuren erhalten, besonders bei den endständigen Chloriden, die aber z. B. in den Chlorierungsprodukten der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, wie später berichtet werden wird, nur in geringem Ausmaße vorhanden sind.

Die präparative Darstellung der endständigen Olefine erfolgt zweckmäßig aus den Alkoholen durch Erhitzen mit Stearinsäure und thermische Spaltung nach Krafft^{4).}

Ganz entsprechend gestaltet sich die Dechlorierung der sekundären Halogenide, wie z. B. von 7-Chlor-pentadecan und der Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe. Hierbei wurde selbst eine geringe Verschiebung der Doppelbindung nicht beobachtet.

Genauere Angaben darüber sowie über Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Halogenwasserstoffabspaltung erfolgt, finden sich in der folgenden Mitteilung dieser Berichte.

⁷⁾ Vergl. G. St. Whitby, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1458 [1926].