

98. Friedrich Asinger: Gesetzmäßigkeiten bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden.

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

Mit Hilfe des in der vorangehenden Arbeit¹⁾ mitgeteilten Verfahrens zur Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden war es erstmals möglich, die Gesetzmäßigkeit der Substitution und Abspaltung von Halogen bei höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Gesetzmäßigkeiten bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff; über die Verhältnisse bei der Halogen-Substitution wird später berichtet werden.

Bei der Dehalogenierung von endständigen Alkylhalogeniden mit Silberstearat kann es, abgesehen von der in der vorangehenden Arbeit geschilderten, unvermeidlichen geringen Isomerisierung, nur zur Bildung eines, und zwar des endständigen, Olefins kommen, während bei sekundär gebundenem Halogen zwei isomere Olefine entstehen können, je nachdem, ob das Halogen leichter mit dem Wasserstoffatom des rechten oder linken Kohlenstoffatoms reagiert.

Bei solchen sekundären Halogeniden, bei denen das das Halogenatom tragende Kohlenstoffatom zwei Methylengruppen benachbart ist, könnte, je nachdem, ob diese wiederum mit einer kleineren oder größeren Alkylgruppe verbunden sind, die Abspaltung von Halogenwasserstoff leichter mit dem einen oder anderen Wasserstoffatom vor sich gehen, zumal bei der umgekehrten Reaktion, der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine, nach der Regel von Wagner-Saytzeff²⁾ das Halogenatom vorzugsweise an das mit der kleinsten Alkylgruppe verbundene C-Atom herantritt.

In neuerer Zeit haben allerdings Lucas und Moyse³⁾ bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Penten-(2) gefunden, daß im Gegensatz zur Regel von Wagner-Saytzeff und in Übereinstimmung mit der Theorie der Elektronen-Verschiebung von Lewis⁴⁾ etwa 78% 3-Brom-pentan und 22% 2-Brom-pentan entstehen.

Später stellten jedoch Scherill und Mitarbeiter⁵⁾ fest, daß bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Penten-(2) je nach dessen Herkunft (entweder aus 3-Brom-pentan oder 2-Brom-pentan mit alkohol. Kalilauge) hauptsächlich 3-Brom-pentan oder 2-Brom-pentan gebildet wird, was wiederum mit den von Kharasch und Marker⁶⁾ gemachten Angaben über die Existenz zweier elektronenisomerer Pentene-(2) im Einklang steht.

Während das Verhältnis der bei der Anlagerung von Bromwasserstoff an Penten-(2) erhaltenen isomeren Brompentane durch Bestimmung des Brechungsindex ermittelt wurde, stellten Lauer und Stodola⁷⁾ auf rein präparativem Wege fest, daß bei der Addition von Bromwasserstoff an Penten-(2), gleich welcher Herkunft und gleich unter welchen Bedingungen,

¹⁾ B. **75**, 660 [1942].

²⁾ A. **179**, 296, 313 [1875]; Markownikow, A. **153**, 256 [1870].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1459 [1925].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 762 [1916].

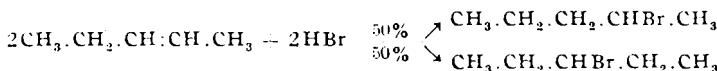
⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3023 [1929].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3130 [1926].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1215 [1934].

immer ein Gemisch von 2-Brom-pentan und 3-Brom-pentan im Verhältnis 50:50 entsteht und daß die Regel von Wagner-Saytzeff bzw. die Vorstellungen von Lewis und von Kharasch und Marker nicht zu Recht bestehen.

Kharasch, Walling und Mayo⁸⁾ konnten die Ergebnisse von Lauer und Stodola bestätigen und zeigen, daß auch Peroxyde und andere organische Stoffe sowie auch Reaktionstemperatur, Lösungsmittel und die Art des Halogenwasserstoffs keinen Einfluß auf die Bildung der isomeren Brompentane ausüben und daß immer ein äquimolares Gemisch entsteht.



Bei der umgekehrten Reaktion, nämlich der Abspaltung von Halogenwasserstoff, treten genau die gleichen Verhältnisse auf. Hier kommt es, wenn das das Halogenatom tragende C-Atom zwei Methylengruppen benachbart ist, zur Bildung zweier isomerer Olefine, die im Verhältnis 50:50, also äquimolar, entstehen.

Dies konnte durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus 7-Chlor-pentadecan bewiesen werden⁹⁾. Hierbei entstehen zwei isomere Pentadecylene, die bei der oxydativen Aufspaltung nach der Ozonisation Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure in etwa äquimolarem Verhältnis liefern.

Anders werden sich hingegen vermutlich jene Alkyhalogenide verhalten, bei denen das Halogenatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das auf der einen Seite einer Methylen-, auf der anderen Seite einer Methylgruppe benachbart ist. Hier wird zur Abspaltung bevorzugt das an der Methylengruppe gebundene Wasserstoffatom herangezogen werden.

Es wäre nun möglich, daß bei diesem Vorgang das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten des primären Wasserstoffatoms der Methylgruppe zum sekundären Wasserstoffatom der Methylengruppe ähnlich oder gleich ist dem bei der direkten Chlorierung¹⁰⁾ oder Sulfochlorierung¹¹⁾ der gasförmigen Kohlenwasserstoffe festgestellten.

Bei diesen Reaktionen wird bekanntlich ein sekundäres Wasserstoffatom einer Methylengruppe 3.25-mal häufiger substituiert als ein primäres Wasserstoffatom einer Methylgruppe.

Wenn nun bei der umgekehrten Reaktion, nämlich bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff das gleiche relative Verhältnis in der Reaktionshäufigkeit der einzelnen primären und sekundären Wasserstoffatome bestünde, so müßten bei obigem Alkyhalogenid 33% endständiges und 67% innenständiges Olefin gebildet werden.

In der Tat konnte bei der Dechlorierung von 2-Chlor-dodecan mit Hilfe von Silberstearat ein Dodecylengemisch erhalten werden, das bei der Ozonierung und oxydativen Aufspaltung mit Silberoxyd einmal ein Gemisch

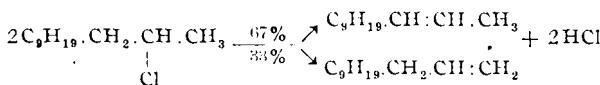
⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1559 [1939].

⁹⁾ Ein Versuch zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus einem höhermolekularen Alkychlorid mit Stellung des Chloratoms am Kohlenwasserstoffatom 3 ist in Bearbeitung.

¹⁰⁾ H. B. Hass, E. T. McBee u. P. Weber, Ind. engin. Chem. **27**, 1192 [1935]; **28**, 333 [1936].

¹¹⁾ F. Asinger u. F. Ebeneder, B. **75**, 347 [1942].

aus 31 Mol.-% Undecylsäure und 69 Mol.-% Decylsäure und in einem zweiten Versuch ein Gemisch aus 34 Mol.-% Undecylsäure und 66 Mol.-% Decylsäure ergab.



Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Angaben von Weston und Hass¹²⁾, welche bei der reinen Pyrolyse von 2-Chlor-butan ohne Katalysator in homogener Gasphasreaktion unter Bedingungen, bei denen aus 1-Chlor-butan reines isomerenfreies Buten-(1) entsteht, ein Gemisch aus etwa 35% Buten-(1) und 65% Buten-(2) erhielten.

Bei Gegenwart eines Katalysators war dieses Verhältnis, wie zu erwarten, völlig anders.

Beschreibung der Versuche.

Dechlorierung von 7-Chlor-pentadecan mit Hilfe von Silberstearat.

Pentadecanol-(7): Pentadecanol-(7) wurde aus *n*-Octylchlorid und Önanthol mit Hilfe der Grignard-Reaktion hergestellt und durch Rektifikation des Acetats gereinigt. Die Ausbeute bei der Grignard-Reaktion betrug etwa 70%. Das Produkt siedete bei 148°/1 mm. Schmp. 40°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}$ (228). Ber. C 79.00, H 14.02, O 7.0. Gef. C 78.87, H 14.48, O 6.65.

Das Pentadecylchlorid wurde daraus mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung hergestellt. Ausb. 98% d. Theorie.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{Cl}$ (246.5). Ber. Cl 14.39. Gef. Cl 14.22.

Dechlorierung¹⁾: 200 g Pentadecylchlorid, 300 g Silberstearat und 500 ccm Benzol wurden 24 Stdn. bei 200° in einem versilberten Autoklaven verrührt. Die Aufarbeitung geschah, wie früher beschrieben wurde. Das Umsetzungsprodukt enthielt schon einen Teil Olefin, das bei der Destillation des Benzolrückstandes gleich abgetrennt wurde. Das Gemisch der Pentadecylene siedete bei 115—116°/3 mm. Ausb. 148 g, d. s. 87% d. Theorie. JZ. 120, ber. 120.6. d₂₀ 0.779.

► Ozonisierung: 100 g des Pentadecylen-Gemisches wurden, wie früher ausführlich beschrieben, ozonisiert und das Ozonid oxydativ gespalten¹³⁾. Es wurden erhalten: 9 g Unverseifbares und 106 g Säuregemisch, d. s. ber. auf verbrauchtes Pentadecylen 89% d. Theorie. SZ. 410.

100 g Säure wurden bei 2.9 mm rektifiziert. Da dabei keine einheitlichen Bestandteile erhalten werden konnten, wurde aus den einzelnen Fraktionen, die praktisch nur aus einem Gemisch zweier Säuren bestehen konnten, das Mischungsverhältnis mit Hilfe der Mischungsregel errechnet.

Die nach der Mischungsregel erhaltenen Säuremengen wurden nach C-Zahlen zusammengefaßt und die jeweils erhaltene Menge in Gramm durch das Mol.-Gew. der betreffenden Säure dividiert. Dabei ergab sich praktisch immer der gleiche Quotient; die Säuren wurden also im äquimolaren Verhältnis bei der Ozonidspaltung erhalten, und daher lagen auch die Olefine im Verhältnis 1:1 vor.

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3337 [1932].

¹³⁾ B. **75**, 656 [1942].

Tafel 1.

Fraktion 2.9 mm	Ge- wicht g	SZ.	Nach der Mischungsregel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in g Mol.-Gew. $\times 100$	Mol.-%
76—80°	6.6	480	6.6 g C ₆	19.2 g C ₆	16.5	24.0
80—85°	11.6	468	8.3 g C ₆ + 3.3 g C ₇			
85—95°	13.2	448	4.3 g C ₆ + 8.9 g C ₇			
95—100°	14.2	414	8.4 g C ₇ + 5.8 g C ₈	22.3 g C ₇	17.1	25.0
100—105°	10.2	396	1.7 g C ₇ + 8.5 g C ₈			
105—110°	17.0	372	8.7 g C ₈ + 8.3 g C ₉			
110—115°	11.0	362	2.5 g C ₈ + 8.5 g C ₉	25.5 g C ₈	17.7	25.8
115—117°	8.0	353	8.0 g C ₉			
Kolonnen- inhalt u.	5.0	180	2.5 g C ₉	27.3 g C ₉	17.3	25.2
Rückstand						
Verlust	1.2	—	—			

Dechlorierung von 2-Chlor-dodecan.

Dodecanol-(2) wurde nach Grignard in 65-proz. Ausbeute aus Undecylaldehyd und Methylbromid dargestellt¹⁴⁾. Sdp._{1,7} 102—103°. Schmp. 13—14°.

Das 2-Chlor-dodecan wurde daraus mit Hilfe von Phosphorpentachlorid hergestellt. 80 g dieser Verbindung wurden auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, dechloriert. Ausb. 53 g Dodecylen-Gemisch, d. s. 80% d. Th., Sdp.₂ 67—68°. JZ. 150, ber. 151.

Aus 40 g Dodecylen wurden durch Ozonisierung und oxydative Aufspaltung 2 g Neutralöl, d. s. 5% d. Th., und 37.5 g Säuregemisch, d. s. ber. auf umgesetztes Dodecylen 94.5% d. Th., SZ. 319, erhalten.

33.1 g Säure wurden bei 2.3 mm rektifiziert..

Tafel 2.

Fraktion 2.3 mm	Ge- wicht g	SZ.	Nach der Mischungsregel berechnet	Insgesamt	Ausbeute in g Mol.-Gew. $\times 100$	Mol.-%
122—127°	1.1	342	0.63 g C ₉ + 0.47 g C ₁₀	0.83 g C ₉	5.25	—
127—130°	2.90	328	0.20 g C ₉ + 2.70 g C ₁₀			
130—133°	5.09	326	5.09 g C ₁₀	18.86 g C ₁₀	109.7	66.0
133—134°	18.93	315	10.60 g C ₁₀ + 8.33 g C ₁₁			
134—135°	1.30	301	1.30 g C ₁₁	10.66 g C ₁₁	57.3	34.0
Rückstand						
i. Kolonne	2.13	148	1.06 g C ₁₁			
— Kolben						
Verlust	1.62	—	—			

Etwa 2.5% des Säuregemisches waren auch hier niedermolekularer als zu erwarten war. Da die zugrunde liegende Isomerisierung jedoch sehr geringfügig ist und auch nicht festgestellt werden konnte, in welchem Maße

¹⁴⁾ Vergl. Padgett u. Degering, Ind. engin. Chem. 32, 204 [1940].

die beiden Dodecylene an der Isomerisierung beteiligt waren, wurde sie bei der Berechnung der Molprozente vernachlässigt.

In einem zweiten Versuch wurden aus 28 g Dodecylens 1.9 g Öl erhalten, d. s. 6.8% d. Th., und 25.1 g Säuregemisch, d. s. ber. auf umgesetztes Dodecylens 91% d. Theorie. SZ. 319.

Bei der Rektifikation von 22 g Säure wurden erhalten: 0.4 g Nonylsäure, d. s. 2% d. Th., 14 g Decylsäure und 6.67 g Undecylsäure. Dies entspricht etwa 31 Mol.-% Dodecylens-(1) und 69 Mol.-% Dodecylens-(2).

99. Friedrich Asinger: Über die Zusammensetzung der Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe.

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

Die Bildung der verschiedenen Isomeren bei der Monochlorierung der unter Normalbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, wie Propan, *n*-Butan und Isobutan bzw. *n*-Pantan und Isopantan, wurde in letzter Zeit von H. B. Haß und Mitarbeitern¹⁾ eingehend untersucht und aufgeklärt. Es treten dabei alle theoretisch möglichen Monosubstitutionsprodukte auf, die jedoch in einem ganz bestimmten, durch die Anzahl und die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoffatome gegebenen Verhältnis zueinanderstehen.

Die Verfasser konnten auf Grund ihres umfangreichen Versuchsmaterials (das Verhältnis der einzelnen isomeren Monochloride wurde durch Fraktionierung ermittelt) feststellen, daß die verschiedenen Wasserstoffatome in den gasförmigen Kohlenwasserstoffen immer im relativen Verhältnis primär:sekundär:tertiär wie 1:3.25:4.43 substituiert werden. An dieser Gesetzmäßigkeit ändern weder Katalysatoren noch ultraviolettes Licht etwas. Sie ist nur von der Reaktionstemperatur abhängig.

Über die Halogensubstitutionsprodukte der höhermolekularen, geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Typus des *n*-Dodecans oder Hexadecans ist, was die Verteilung der einzelnen isomeren Monosubstitutionsprodukte anbelangt, bisher nichts bekannt geworden. Der Grund hierfür liegt in erster Linie darin, daß es praktisch unmöglich ist, eine Vielzahl von Isomeren, die sich im Siedepunkt kaum voneinander unterscheiden, durch Destillation zu trennen. Andererseits waren, soweit es versucht wurde, einen Einblick in die Verteilung der Isomeren auf chemisch-präparativen Wege zu gewinnen, die dabei angewandten Verfahren nicht geeignet.

I. Literaturangaben über den qualitativen Nachweis von isomeren Monochloriden.

Bei der Untersuchung der Chlorierungsprodukte von *n*-Octan kam Schorlemmer zu dem Ergebnis, daß dabei nur das endständige Chlorid gebildet wird²⁾.

Der Grund, daß Schorlemmer ein sekundäres Chlorid nicht auffinden konnte, liegt darin, daß bei der Überführung des Chloridgemisches in die Acetate mit Hilfe von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessiglösung die sekundären Chloride praktisch quanti-

¹⁾ H. B. Hass, E. T. McBee u. P. Weber, Ind. engin. Chem. **27**, 1192 [1935]; **28**, 333 [1936]; H. B. Hass, E. T. McBee u. L. F. Hatsch, Ind. engin. Chem. **29**, 1337 [1937]; vergl. F. Asinger u. F. Ebeneder, B. **75**, 347 [1942].

²⁾ A. **152**, 152 [1869].