

Acetylchlorid wird 2 Stdn. auf siedendem Wasserbad erhitzt, in Wasser gegossen und das ausfallende Acetyl-Derivat mehrfach aus verd. Alkohol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 216°.

3.39 mg Sbst.: 0.354 ccm N<sub>2</sub> (22.5°, 763 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 12.04. Gef. N 12.1.

**N-[*p*-Antipyroyl-phenyl]-harnstoff:** Zur wässr. Lösung von 5 g [*p*-Amino-phenyl]-[antipyryl-(4)]-keton-hydrochlorid fügt man unter Röhren langsam die Auflösung von 1.3 g Kaliumcyanat in Wasser, wobei der Harnstoff als schmierige Masse ausfällt. Mehrfaches Umkristallisieren aus verd. Alkohol unter Kohle-Zusatz. Weiße Nadeln vom Schmp. 223° (Zers.). Ausb. 90%.

2.87 mg Sbst.: 0.397 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 16.00. Gef. N 16.09.

**N-[(*p*-Antipyroyl)-phenyl]-N'-phenyl-harnstoff:** Man erhitzt das Gemisch aus 5 g [*p*-Amino-phenyl]-[antipyryl-(4)]-keton, 2 g Phenylisocyanat und 10 ccm Benzol 1 Stde. auf siedendem Wasserbad, saugt den Krystallbrei ab und krystallisiert nach dem Waschen mit Äther aus Alkohol um. Schmp. 210°.

3.40 mg Sbst.: 0.392 ccm N (22°, 759 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 13.13. Gef. N 13.29.

## 168. Friedrich Asinger: Über Doppelbindungs-Isomerisierung bei der Herstellung von höhermolekularen aliphatischen geradkettigen Olefinen.

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

Die Herstellung von höhermolekularen aliphatischen Olefinen, soweit sie nicht durch thermische Krackung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen wie Paraffin und dergl. erhalten werden, geschieht im allgemeinen durch Dechlorierung von höhermolekularen Alkylchloriden oder durch Dehydratisierung von höhermolekularen Alkoholen.

Sowohl Dechlorierung als auch Dehydratisierung werden größtenteils rein katalytisch durch Überleiten der betreffenden Ausgangsstoffe über Katalysatoren bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Für die Durchführung besteht eine Vielzahl von Verfahren, von denen die meisten in Patenten beschrieben sind<sup>1)</sup>.

Die Dechlorierung und Dehydratisierung können aber auch auf anderen Wegen bewerkstelligt werden. So kann die Dechlorierung unter anderem z. B. aus Alkylchloriden durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge<sup>2)</sup>, durch

<sup>1)</sup> Dechlorierung vergl. z. B. C. **1933** I, 847; **1935** II, 2880; **1939** II, 729; Dehydratisierung vergl. z. B. C. **1935** I, 1302; **1937** II, 288; **1939** II, 3042; ferner Ipatiew, B. **34**, 3579 [1901]; **35**, 1049 [1902]; **36**, 1997 [1903]; **43**, 3385 [1910]; Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1109 [1907]; **171**, 916 [1920]; Sabatier, B. **44**, 2000 [1911]; Kesting, Ztschr. angew. Chem. **38**, 362 [1925].

<sup>2)</sup> Nef, A. **309**, 127 [1899]; **318**, 35 [1901]; vergl. hingegen Welt, B. **30**, 1493 [1897]; Brussow, C. **1900** I, 1063.

Erhitzen mit tertiären Basen<sup>3)</sup> und in besonderen Fällen bei den hochmolekularen Alkylchloriden, z. B. bei Chlorparaffin, durch bloßes Erhitzen erreicht werden<sup>4)</sup>, während bei der Dehydratisierung von Alkoholen Erhitzen mit Bisulfaten<sup>5)</sup>, konz. Phosphorsäure<sup>6)</sup>, Chlorzink<sup>7)</sup>, Naphthylaminhydrochlorid<sup>8)</sup>, Schwefelsäure<sup>9)</sup> und höhermolekularen organischen Säuren, wie Palmitinsäure und Stearinsäure<sup>10)</sup>, mit meist guten Ausbeuten zum Ziele führen.

Fast alle diese Arbeitsweisen, jedoch mit besonderer Ausnahme der letzten (Dehydratisierung von höhermolekularen Alkoholen mit Hilfe von Stearinsäure oder Palmitinsäure), führen sowohl bei der Dechlorierung als auch bei der Dehydratisierung zu Olefinen, welche, falls von eindeutigen, z. B. endständigen Chloriden oder Alkoholen ausgegangen wurde, die neu gebildete Doppelbindung nicht ausschließlich am Ende des Kohlenwasserstoffmoleküls enthalten, sondern, wie in vorliegender Arbeit gefunden wurde, weitgehend über die Paraffinkette verteilt.

Das Ausmaß dieser Isomerisierung ist beim katalytischen Arbeiten in erster Linie abhängig von der Temperatur und der Art des verwendeten Katalysators, wobei zwei nach dem gleichen Verfahren hergestellte Katalysatoren in ihrer Aktivität oft beträchtliche Unterschiede aufweisen können.

Bei der katalytischen Dechlorierung geht die Doppelbindungs-Isomerisierung infolge der Anwesenheit von freiem Chlorwasserstoff so vor sich, daß dabei ein etwa äquimolares Gemisch aller theoretisch möglichen isomeren Olefine mit Ausnahme des endständigen Isomeren, welches in geringerer Menge entsteht, gebildet wird.

Bei Anwendung gewisser Katalysatoren spielen sich neben der Doppelbindungs-Isomerisierung auch noch Strukturisomerisierungen, erhöhte Polymerisations- bzw. Cyclisierungsreaktionen ab.

Es sollen in vorliegender Arbeit nur jene Reaktionen besprochen werden, bei denen im allgemeinen praktisch nur eine Doppelbindungs-Isomerisierung und keine oder nur eine geringe Radikalverschiebung und Cyclisierung zu beobachten ist.

### I) Dechlorierungsreaktionen.

#### a) Katalytische Dechlorierung höhermolekularer Alkylchloride mit reinem Aluminiumoxyd als Katalysator.

Beim Überleiten von z. B. 1-Chlor-*n*-dodecan bei etwa 250°<sup>11)</sup> über reines Aluminiumoxyd entsteht in guter Ausbeute, neben geringen Mengen

<sup>3)</sup> Zelinsky u. Przewalsky, C. **1908** II, 1854.

<sup>4)</sup> Schaarschmidt u. Thiele, B. **53**, 2128 [1920]; H. Scheller, B. **72**, 1917 [1939].

<sup>5)</sup> Dieses Dehydratisierungsverfahren wurde hauptsächlich in der Terpenchemie angewendet.

<sup>6)</sup> Newth, C. **1901** II, 177; Moser u. Lindinger, Monatsh. Chem. **44**, 149 [1923].

<sup>7)</sup> Vergl. z. B. Kondakow, C. **1898** I, 383.

<sup>8)</sup> Butterworth, Journ. chem. Soc. London **1940**, 388.

<sup>9)</sup> Thoms u. Mannich, B. **36**, 2544 [1903]; Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1169 [1912]; Erlenmeyer u. Bunte, A. **168**, 64 [1873]; **192**, 244 [1878].

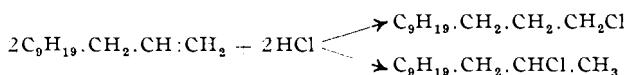
<sup>10)</sup> Krafft, B. **16**, 3023 [1883]; Welt, B. **30**, 1493 [1897].

<sup>11)</sup> Die Dechlorierung kann bei aktiven Katalysatoren auch bei 200° und darunter durchgeführt werden. Das Reaktionsbild ist aber das gleiche.

an Polymerisationsprodukten, ein Gemisch aus allen sechs möglichen isomeren geradkettigen Dodecylenen, die im etwa äquimolaren Verhältnis zueinander stehen. Nur das Dodecen-(1) bildet sich in geringerer Konzentration.

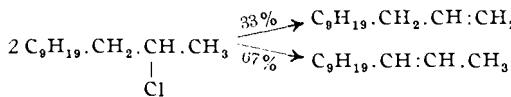
Es handelt sich hier um eine regelrechte Gleichgewichts-Isomerisierung, deren Ablauf wahrscheinlich folgendermaßen vor sich geht: Durch die dechlorierende Wirkung des Katalysators erfolgt zuerst Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Dodecen-(1), denn diese Abspaltung verläuft ja nach der Regel von Butlerow<sup>12)</sup> so, daß das Chlor mit einem Wasserstoffatom des Nachbarkohlenstoffatoms gemeinsam austritt. Hierbei kann es noch nicht zu einer Verschiebung der neu gebildeten olefinischen Doppelbindung kommen.

Da der Dechlorierungskatalysator aber auch umgekehrt die Addition von Chlorwasserstoff an das Olefin beschleunigt<sup>13)</sup>, tritt sogleich wieder die Bildung zweier Chloride auf, und zwar von 1- und 2-Chlor-dodecan:

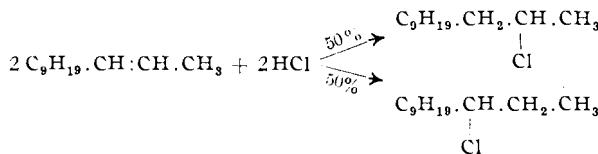


1-Chlor-dodecan unterliegt wieder der Dechlorierung zu Dodecen-(1), während 2-Chlor-dodecan in zwei Dodecylenen, nämlich Dodecen-(1) und Dodecen-(2) übergeht.

Über das Verhältnis, in dem die beiden Olefine zueinander gebildet werden, läßt sich die früher bei der Dechlorierung mit Silberstearat gefundene Gesetzmäßigkeit anwenden, derzu folge etwa 33% Dodecen-(1) und 67% Dodecen-(2) gebildet werden<sup>14)</sup>:



Dodecen-(1) addiert wieder Chlorwasserstoff unter Bildung von 1- und 2-Chlor-dodecan, während Dodecylen-(2) in gleiche Mengen 2- und 3-Chlor-dodecan übergeht<sup>15)</sup>.



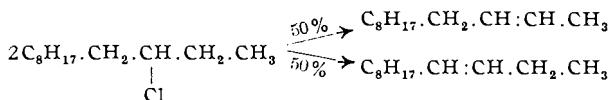
<sup>12)</sup> C. 1871, 89.

<sup>13)</sup> Vergl. Faworsky, A. 354, 334 [1907].

<sup>14)</sup> F. Asinger, B. 75, 664 [1942]; vergl. auch Weston u. Hass, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3337 [1932].

<sup>15)</sup> Dies läßt sich aus der von Lauer und Stodola gefundenen Tatsache, daß auch bei der Addition von Halogenwasserstoff an Penten-(2) ein äquimolares Gemisch aus 2- und 3-Halogen-pentan entsteht, folgern. Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1215 [1934]; vergl. auch Kharasch, Walling u. Mayo, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 1559 [1939]; F. Asinger, B. 75, 664 [1942].

2-Chlor-dodecan erleidet wieder das gleiche Schicksal wie oben, während 3-Chlor-dodecan in zwei Olefine, nämlich Dodecen-(2) und -(3) übergeht. Diese beiden Olefine entstehen nach der ebenfalls bei der Dechlorierung mit Silberstearat gefundenen Gesetzmäßigkeit in äquimolarem Verhältnis<sup>14)</sup>.



Auf diese Weise schiebt sich die Doppelbindung gegen die Molekülmitte vor. Da aber auch der umgekehrte Vorgang bei der katalytischen Dechlorierung eines Alkylchlorids mit einem in der Molekülmitte stehenden Chloratom sich abspielt, kommt es schließlich zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes<sup>16)</sup>. Es hat sich nämlich ergeben, daß ein unter den gleichen Bedingungen allerdings noch nicht äquimolares Gemisch von Heptadecylenen entsteht, wenn man 9-Chlor-heptadecan über das gleiche Aluminiumoxyd bei der gleichen Temperatur leitet wie vorher das 1-Chlor-*n*-dodecan.

Aber auch bei der katalytischen Dechlorierung der Monochlor-Fraktion des Chlorierungsproduktes von *n*-Dodecan, das, wie bereits früher berichtet wurde<sup>17)</sup>, selbst schon ein etwa äquimolares Gemisch der verschiedenen isomeren geradkettigen Chlor-dodecane darstellt, entsteht ein praktisch äquimolares Gemisch aller geradkettigen Dodecene, was wiederum für die Annahme einer Gleichgewichts-Isomerisierung spricht.

Bei noch höhermolekularen Alkylchloriden, z. B. beim Cetylchlorid (1-Chlor-hexadecan), geht unter den gleichen Verhältnissen aber schon eine Anzahl Nebenreaktionen, wie erhöhte Polymerisation, Radikalverschiebung und Cyclisierung, vor sich.

#### b) Thermische Dechlorierung.

Die rein thermische, also nicht katalytische Dechlorierung verläuft hingegen erst bei beträchtlich höherer Temperatur und nur unter verhältnismäßig geringer Verschiebung der Doppelbindung.

So tritt beim Überleiten von 1-Chlor-dodecan über auf 450° erhitze Glasperlen in einem Pyrexrohr erst eine 50-proz. Dechlorierung ein.

Das auftretende Dodecylengemisch ist keineswegs äquimolar, und die Verschiebung der Doppelbindung geht im wesentlichen nach Kohlenstoff 2 und 3.

Hier ist durch das Fehlen eines die Chlorwasserstoff-Abspaltung und -Wiederauflagerung bewirkenden Katalysators der gesamte Reaktionsverlauf beträchtlich verlangsamt.

Ebenso stellten Weston und Haß<sup>18)</sup> fest, daß bei der thermischen Spaltung von *n*-Butylchlorid Buten-(1) entsteht, während bei Gegenwart von Calciumchlorid, das als Katalysator wirkt, auch viel Buten-(2) gebildet wird.

<sup>16)</sup> Dabei wird immer nur das endständige Olefin in geringerer Konzentration erhalten.

<sup>17)</sup> F. Asinger, B. **75**, 668 [1942].

<sup>18)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3337 [1932].

## II) Dehydratisierungsreaktionen.

## a) Katalytische Dehydratisierung höhermolekularer Alkohole mit reinem Aluminiumoxyd als Katalysator.

Bei der katalytischen Dehydratisierung von *n*-primären höhermolekularen Alkoholen über reines Aluminiumoxyd bei 360—400°<sup>19)</sup> erhält man ebenfalls keine reinen einheitlichen endständigen Olefine, sondern es bilden sich auch hier Gemische aller theoretisch möglichen geradkettigen Isomeren.

Die Reaktion verläuft jedoch nicht in Form einer Art Gleichgewichts-Isomerisierung unter Bildung äquimolarer Gemenge der einzelnen Olefine, sondern die Lückenbindung verschiebt sich gegen die Mitte des Moleküls zu in immer geringerem Ausmaß.

Trotzdem wird man auch hier wieder die Isomerisierung durch Anlagerung und Abspaltung von Wasser erklären können<sup>20)</sup>.

So entsteht z. B. aus *n*-Dodecylalkohol viel Dodecen-(1) und Dodecen-(2), weniger Dodecen-(3) und im abnehmenden Ausmaß Dodecen-(4), -(5) und -(6). Dies gilt jedoch nur für reines Aluminiumoxyd.

Bei Anwesenheit von geringen Mengen saurer Stoffe, wie basischem Aluminiumsulfat, Spuren von Chlorwasserstoff oder Kieselsäure, entsteht auch beim Dehydratisierungsvorgang ein weitgehend äquimolares Olefin-Gemisch.

Der Einfluß geringer Mengen saurer Stoffe geht soweit, daß ein reines Aluminiumoxyd, welches Alkohole nach der oben geschilderten Weise unter verhältnismäßig geringer Verschiebung der Doppelbindung dehydratisiert, sofort ein äquimolares Gemisch der isomeren Olefine ergibt, wenn es vorher zur Dechlorierung von Alkylchloriden verwendet wurde. Die Aktivität dieses Katalysators für diese Art der Isomerisierung hält dann im allgemeinen allerdings nicht sehr lange vor.

Die Wirkung der sauren Bestandteile wird man wohl dahingehend erklären können, daß diese die Wiederanlagerung von Wasser an die Doppelbindung, die bei Gegenwart von reinem Aluminiumoxyd verhältnismäßig langsam vor sich geht, beschleunigen, wodurch eine sehr viel weitergehende Doppelbindungs-Isomerisierung erzielt wird. Damit steht auch die Tatsache in guter Übereinstimmung, daß beim Überleiten von Dodecylalkohol über kieselsäurehaltiges Aluminiumoxyd unter sonst gleichen Bedingungen eine beträchtlich stärkere Isomerisierung der Doppelbindung eintritt als bei Verwendung von kieselsäurefreiem Aluminiumoxyd.

Der starke Einfluß von geringen Mengen saurer Verunreinigungen auf die katalytische Wirkung von Aluminiumoxyd wurde auch von C. Matignon<sup>21)</sup> gezeigt, der die Ursache der gleichzeitigen Bildung von Buten-(2) bei der Dehydratisierung von *n*-Butanol-(1) über Aluminiumoxyd untersuchte. Er stellte fest, daß vollkommen von Säure und sauren Bestandteilen befreites Aluminiumoxyd bei etwa 380° ein Gemisch aus 85% Buten-(1) und 15% Buten-(2) lieferte, während bei Anwesenheit von Spuren saurer Stoffe, wie

<sup>19)</sup> Die Reaktion verläuft bei aktiven Katalysatoren auch bereits bei 250°. Hierbei bleiben aber im allgemeinen 15—20% des Alkohols nicht umgesetzt. Die Doppelbindung des olefinischen Anteils ist aber, wie im Versuchsteil gezeigt wird, trotz der verhältnismäßig niederen Temperatur weitgehend isomerisiert.

<sup>20)</sup> Vergl. hingegen Tiffeneau, C. 1908 I, 113; Gillet, C. 1920 III, 708.

<sup>21)</sup> C. 1933 I, 3698.

Ammoniumsulfat usw., etwa 90% Buten-(2) und nur 10% Buten-(1) gebildet wurden.

Sabatier und Mailhe<sup>22)</sup>, welche die katalytische Herstellung von Alkylchloriden durch Überleiten von Alkoholdampf mit Chlorwasserstoff über Aluminimumoxyd untersuchten, geben an, aus Heptanol-(1) neben dem Chlorid noch ein Heptylengemisch erhalten zu haben, in dem sie rein qualitativ auf oxydativem Wege Hepten-(1) und Hepten-(2) nachweisen konnten.

b) Dehydratisierung höhermolekularer Alkohole auf anderen Wegen.

Ein sehr häufig verwendetes Dehydratisierungsverfahren, auch für die höheren Alkohole, besteht in der wohl von Newth<sup>23)</sup> zuerst bei den niedermolekularen Alkoholen angewendeten Behandlung dieser mit konz. sirupöser Orthophosphorsäure.

Dabei tritt auch bei diesem Dehydratisierungsverfahren, wie gefunden wurde, eine sehr weitgehende Isomerisierung der Doppelbindung bei den höhermolekularen Alkoholen ein.

So entsteht beim Erhitzen von *n*-prim.-Dodecylalkohol mit wasserfreier Phosphorsäure auf 210—220° mit guten Ausbeuten ein Dodecylengemisch, bei dem die einzelnen Isomeren zwar nicht äquimolar vorhanden sind, bei dem aber die Doppelbindung weitgehend über den Molekülbereich verschoben ist<sup>24)</sup>.

Auch Morgan und Hickingbottom<sup>25)</sup> stellten fest, daß bei der Dehydratisierung von *n*-Butanol-(1) mit konz. Phosphorsäure in guten Ausbeuten β-Butylen entstand. Später berichteten Waterman und te Nuyl<sup>26)</sup>, daß sie bei der Dehydratisierung von Octanol-(1) bzw. -(2) mit konz. Phosphorsäure trotz Verschiedenheit des Ausgangsmaterials in beiden Fällen ein Reaktionsprodukt mit praktisch gleichen physikalischen Konstanten erhielten, obwohl in einem Falle Octen-(1), im anderen Falle ein Gemisch aus Octen-(1) und -(2) zu erwarten gewesen wäre.

Whitmore und Herndon<sup>27)</sup> untersuchten die beiden Octylene von Waterman und te Nuyl und konnten diese durch Ozonolyse rein qualitativ als ein Gemisch isomerer Octylene kennzeichnen, ohne daß Mengenverhältnisse angegeben worden wären.

In vorliegender Arbeit konnte ein käufliches *n*-Octadecen-(1) und *n*-Hexadecen-(1) als ein Gemisch von sämtlichen isomeren Olefinen erkannt werden.

Die Olefine liegen aber nicht äquimolar gemischt vor. Beim Octadecen sind das Octadecen-(3), -(4) und -(5) am stärksten vertreten, beim Hexadecen das Ceten-(1), -(2) und -(3).

Auch bei der Dehydratisierung mittels wasserfreien Chlorzinks tritt Verschiebung der Doppelbindung ein.

<sup>22)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 122 [1919] (C. **1919** III, 808).

<sup>23)</sup> C. **1901** II, 177; vergl. auch Morgan u. Hickingbottom, C. **1923** I, 943.

<sup>24)</sup> Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den kürzlich von P. Baumgarten über dasselbe Thema gemachten Angaben, die uns erst längere Zeit nach Abschluß dieser Versuche bekanntgeworden sind (vergl. B. **75**, 977 [1942]).

<sup>25)</sup> C. **1923** I, 943.

<sup>26)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 533 [1932] (C. **1932** II, 2621).

<sup>27)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3428 [1933] (C. **1933** II, 2255).

So konnte C. Noorduyn<sup>28)</sup> qualitativ in einem käuflichen  $\beta$ -Octylen, welches durch Dehydratisierung von Octanol-(2) mit Chlorzink hergestellt worden war, durch Ozonisierung und Spaltung des Ozonids mit Wasser Propionsäure und Buttersäure nachweisen.

Über die gleiche Beobachtung berichtete M. Bourgue<sup>29)</sup>. Der Autor erhielt bei der Dehydratisierung von  $\alpha$ -Octanol mittels Chlorzinks wenig  $\alpha$ -Octylen, viel  $\beta$ -Octylen und wenig  $\gamma$ -Octylen.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß die Neigung zur Verschiebung der Doppelbindung der bei der katalytischen Dechlorierung oder Dehydratisierung von endständigen höhermolekularen Alkylchloriden bzw. Alkoholen entstehenden Olefine gegen die Mitte des Moleküls nicht so zu verstehen ist, daß im äußersten Falle eine quantitative Verschiebung der Lückenbindung gegen die Molekülmitte hin stattfindet, sondern es tritt ihre weitgehend äquimolare Verteilung über den ganzen Molekülbereich ein, was auf eine Gleichgewichts-Isomerisierung, gegeben durch die energetische Gleichwertigkeit der einzelnen Stellungen, die die Doppelbindung zwischen zwei Methingruppen jeweils einnimmt, schließen läßt.

Nur das endständige Isomere mit einer Vinylgruppe entsteht bei Vorliegen einer Gleichgewichts-Isomerisierung immer molmäßig in geringerer Konzentration, was mit der Tatsache im Zusammenhang steht, daß dies energiereicher ist und sich in das energieärmere innenständige Olefin umzulagern sucht. So wurden in neuester Zeit von R. H. Ewell z. B. die Bildungswärmen für die drei isomeren Hexene wie folgt angegeben<sup>30)</sup>:

Hexen-(1) 10.16 kcal/Mol, *cis*-Hexen-(2) 11.7 kcal/Mol, *trans*-Hexen-(2) 12.7 kcal/Mol, *cis*-Hexen-(3) 11.7 kcal/Mol, *trans*-Hexen-(3) 12.7 kcal/Mol.

### III) Herstellung von Olefinen durch Alkalischmelze.

C. Noorduyn<sup>28)</sup> konnte zeigen, daß das nach Grosjean<sup>31)</sup> durch Natriumäthylatschmelze von Bariumundecylenat hergestellte Decen kein einheitliches Decen-(1), sondern ein Gemisch von verschiedenen isomeren Decenen darstellt. Quantitative Angaben liegen jedoch nicht vor.

Ebenso ist das durch Äthylatschmelze von Elaidinsäure erhältliche Heptadecen-(8) kein einheitliches Produkt, sondern nach Noorduyn ein Isomerengemisch.

Aber auch bei der Alkalischmelze der Ölsäure konnte der gleiche Autor Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure unter den wasserlöslichen Fettsäuren feststellen und auch bei den wasserunlöslichen Fettsäuren das Vorliegen eines Gemisches wahrscheinlich machen.

Die Verschiebung der Doppelbindung bei der Alkalischmelze oder Äthylatschmelze des Bariumundecylenats bzw. der Elaidinsäure ist auf das bekannte Bestreben zweier isolierter Doppelbindungen, zueinander in Konjugation zu gehen, zurückzuführen.

Ein typisches Beispiel hierfür ist die Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge<sup>32)</sup> oder die Isomerisierung von 4-Phenylbuten-(1) bzw. 5-Phenyl-penten-(1) auf katalytischem Wege über Aluminiumoxyd oder Chromoxyd bei 250° zu 4-Phenyl-buten-(3) bzw. 5-Phenyl-penten-(4)<sup>33)</sup>.

<sup>28)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 317 [1919] (C. **1920** I, 733).

<sup>29)</sup> Ann. Chim. [10] **2**, 325 [1925] (C. **1925** II, 717).

<sup>30)</sup> Ind. engin. Chem. **32**, 778 [1940]; vergl. auch Kistiakowsky u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 876 [1935].

<sup>31)</sup> B. **25**, 478 [1892].

<sup>32)</sup> Vergl. F. Tiemann, B. **24**, 2870 [1891].

<sup>33)</sup> Lewina u. Schtscheglowa, C. **1942** I, 1743.

Bei der Äthylatschmelze von Bariumundecylenat kommt es deswegen zur Bildung isomerer Dodecene, weil die Verschiebung der Vinyldoppelbindung gegen die Carbonyldoppelbindung der Carboxylgruppe zu einer Zeit eingetreten sein wird, wo noch die Carboxylgruppe vorhanden war. Wenn nun während der Wanderung der Doppelbindung die Carboxylgruppe verlorengeht, kommt der Isomerisierungsvorgang zum Stillstand, da ja dann ein konjugiertes System nicht mehr zustande kommen kann.

### Beschreibung der Versuche.

#### I) Katalytische Dechlorierung mit reinem Aluminiumoxyd als Katalysator.

Der Katalysator bestand aus reinem Aluminiumoxyd, das durch Fällen einer Aluminiumchlorid-Lösung mit Ammoniak und Auswaschen des Niederschlages bis zur Chlorfreiheit erhalten wurde. Das Aluminiumhydroxyd wurde nach Peptisation mit Salpetersäure auf 450° erhitzt und sodann 5 Stdn. mit 20-proz. Salpetersäure vermahlen und bei 450° 4 Stdn. getrocknet.

Die Dechlorierungen wurden ausnahmslos bei 250° durchgeführt. Das Reaktionsrohr war aus Jenaer Glas und wurde elektrisch geheizt. Das Kontaktvolumen betrug 180 ccm. Kontaktbelastung  $1/6$ — $1/4$ . Die stündliche Einspritzung betrug also 30 bzw. 45 ccm. Die Temperatur wurde an 3 Stellen des Katalysators durch Thermoelemente gemessen. Gleichzeitig wurden ständig 25 l Stickstoff durch das Reaktionsrohr geleitet. Am Ende der Apparatur war eine Tiefkühlung angeschaltet.

##### 1) Dechlorierung von 1-Chlor-*n*-dodecan.

Aus 635 g 1-Chlor-*n*-dodecan mit 16.95% Chlor wurden 532 g blaßgelbes Reaktionsprodukt erhalten (94% d. Th.). Nach Waschen mit Wasser enthielt das Rohdodecen-Gemisch 0.3% Chlor.  $d_{20}$  0.764. J. Z. 144.

Das Produkt wurde unter verminderter Druck rektifiziert. Man erhielt bei 15 mm 500 g Dodecen-Gemisch vom Sdp. 96—98°<sup>34)</sup>.  $d_{20}$  0.760, J. Z. 148 (ber. 151). Chlorgehalt 0.03%.

Der Rückstand bestand aus höhersiedendem, dunkelgrünem Polymerisat. Ausb. 27 g (5% d. Th.).

Je nach Katalysatormenge kann der Rückstand größer oder kleiner sein. Die manchmal anfänglich auftretende hohe Aktivität des Katalysators, die auch bereits bei 250° zur geringen Cyclisierung führen kann, lässt fast immer bald nach.

<sup>34)</sup> Bei Anwesenheit von Cyclisierungsprodukten kann die Siedepunktdifferenz 6—8° betragen. Der Anteil an Cyclo- und Polymerisationsprodukten ist je nach der Zusammensetzung des Katalysators verschieden und besonders hoch bei Anwesenheit von „sauren“ Beimischungen wie Kieselsäure u. dergl. Die Ausbeute an den verschiedenartigen Reaktionsprodukten ist oft auch bei Verwendung von Katalysatoren gleicher Zusammensetzung von der jeweiligen Katalysatormenge abhängig. Als Regel kann gelten, daß der normale Dechlorierungs- und Dehydratisierungsverlauf ohne wesentliche Bildung von Polymerisations- und Cyclisierungsprodukten vor sich geht, wenn man die Reaktion über bereits längere Zeit in Benutzung befindliche Katalysatoren aus reinem Aluminiumoxyd durchführt, da diese ihre Spitzeneigenschaften bereits eingebüßt haben. Zu aktive Kontakte werden teilweise durch die bald eintretende Abscheidung von kohligen Bestandteilen inaktiviert.

Das so gereinigte Dodecen-Gemisch wurde in Pentanlösung bei  $-15^{\circ}$  in 2 Ansätzen zu je 250 g ozonisiert<sup>35)</sup>, und die Ozonide wurden nach dem vor einiger Zeit beschriebenen Verfahren mit Hilfe von Silberoxyd in alkalischer Suspension quantitativ oxydativ zu Säuren aufgespalten<sup>36)</sup>.

Es wurden insgesamt erhalten: 445 g wasserunlösliche Säuren, S. Z. 369, und 17.5 g Neutralöl (3.5% d. Th.),  $d_{20}$  0.820.

Bei Vorliegen eines äquimolaren Gemisches mußten unter der Annahme, daß man die Säuren erst von der Capronsäure an erfaßt, etwa 450 g Säuregemisch mit einer Säurezahl von 364 gebildet werden. Da aber einerseits, wie die Destillationsanalyse zeigte, auch Valeriansäure vorhanden war, während die letzte der Säuren, Undecylsäure, infolge der geringeren Konzentration von Dodecen-(1) nicht in äquimolarer Menge vorhanden war, entstand im Gewicht des Säuregemisches praktisch keine Änderung, und die Säurezahl mußte etwas höher sein, was mit den gefundenen Tatsachen gut im Einklang steht. Ob sich im Säuregemisch auch gewisse Mengen an verzweigten Säuren vorfinden, wurde bis jetzt noch nicht untersucht.

Das Säuregemisch wurde durch sorgfältige langsame rektifizierende Destillation mit hohem Rücklaufverhältnis (1:15—1:20) in einer besonderen Kolonne so in einzelne schmale Fraktionen zerlegt, daß diese praktisch nur aus einem Gemisch zweier Säuren bestehen konnten, deren Verhältnis aus der Säurezahl mit Hilfe der Mischungsregel errechnet wurde.

Die einzelnen Säuren wurden jeweils nach C-Zahlen zusammengefaßt und das Gewicht in Gramm durch das betreffende Mol-Gewicht dividiert. Dabei ergab sich praktisch immer der gleiche Quotient. Die Verteilung der einzelnen Isomeren wurde dann in Molprozenten ausgedrückt<sup>37)</sup>.

Das Dodecen-Gemisch war danach folgendermaßen zusammengesetzt:

Dodecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$
Mol.-% .....	3.9	17.3	19.4	20.3	19.4	19.6

## 2) Dechlorierung von 1-Chlor-*n*-hexadecan.

Auf die gleiche Weise wurde auch *n*-Cetylchlorid bei  $250^{\circ}$  dechloriert. Hierbei spielen sich aber trotz der verhältnismäßig niederen Temperatur bereits beträchtliche Nebenreaktionen ab, die nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen nur durch erhöhte Polymerisation, Cyclisierung und Strukturisomerisierung erklärt werden können<sup>38)</sup>. Daneben geht auch noch eine schwache Krackung vor sich.

Aus 600 g *n*-Cetylchlorid wurden insgesamt 487 g Gesamtdechlorierungsprodukt ( $d_{20}$  0.788) mit 0.35% Chlor, d. s. 94% d. Th., erhalten.

Bei der Rektifikation bei 2.5 mm ergaben sich 30 g Vorlauf (Krackprodukte), Sdp. 37—118°, 310 g Hauptfraktion ( $d_{20}$  0.780, Hydrierjodzahl 88 statt 113), Sdp. 118—124° (Hauptübergang 120°), Rückstand 121 g Polymerisationsprodukte (etwa 25% d. Th.).

<sup>35)</sup> Die Dauer der Ozonisation betrug bei einem Ansatz etwa 14 Stunden.

<sup>36)</sup> F. Asinger, B. 75, 656 [1942].

<sup>37)</sup> Vergl. auch F. Asinger, B. 75, 664, 674 [1942].

<sup>38)</sup> Diese Nebenreaktionen treten bei der katalytischen Dechlorierung von Dodecylchlorid im allgemeinen erst bei Gegenwart von Kieselsäure und anderen „sauren“ Stoffen ein. Sie werden demnächst Gegenstand einer eingehenden Betrachtung sein.

Es bilden sich also im Gegensatz zum Dodecylchlorid hier bereits 25 % polymere Stoffe in Form eines dunkelgrünen dicken Öles.

Außerdem weist die praktisch chlorkreisfreie Hauptfraktion im Siedebereich des Cetengemisches eine zu niedrige Jodzahl auf, als der Theorie entspricht, was durch eine Cyclisierung erklärt werden kann.

Bei der Ozonisation des Gemisches aus Hexadecenen und cyclischen Kohlenwasserstoffen wird nach der oxydativen Aufspaltung mit Silberoxyd beträchtlich mehr Neutralöl erhalten, als aus der Jodzahl des Ausgangsproduktes zu erwarten wäre. Eine Hydrierjodzahl der Hauptfraktion von 88 weist auf das Vorliegen eines 78-proz. Cetens hin.

Pro 100 g sollten also etwa 22 g Neutralöl erhalten werden. Da aber auch bei der Ozonisierung und oxydativen Spaltung eines reinen Olefins immer etwa 3—5 % Neutralöl auftreten<sup>38)</sup>, würden höchstens 27—28 g Öl zu erwarten sein.

Aus 300 g des Hexadecen-Gemisches wurden jedoch außer 184 g Säure-Gemisch, S. Z. 331, noch 122.6 g Öl erhalten, statt etwa 90 g. Da das Vorhandensein von Dienen, deren Annahme das Auftreten eines höheren Ölgehalts gerechtfertigt hätte, bei der Dechlorierung eines einheitlichen eindeutigen Monochlorids sehr unwahrscheinlich ist, ließe dieser Befund auf das Vorliegen von Olefinen mit der charakteristischen Struktur  $-\text{CH}_2\cdot\text{C}(\cdot\text{CH}_2)\cdot\text{CH}_2-$  bzw.  $-\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$  schließen, die zwar eine Hydrierjodzahl aufweisen und sich ozonisieren lassen, aber nach der oxydativen Aufspaltung entweder gänzlich oder z. Tl. in laugeunlösliche Ketone übergehen<sup>39)</sup>.

Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die Neutralöle immer eine gewisse Ketonzahl aufweisen, die eine Beimischung von 10—15 % Ketonen anzeigen. Das vorliegende Neutralöl lieferte eine Ketonzahl 28, berechnet für Pentadecanon 248.

Diese Nebenreaktionen treten beim Cetylchlorid, auch bei Anwendung von reinem Aluminiumoxyd, immer ein; das Ausmaß ist je nach der Katalysatorcharge graduell etwas unterschiedlich.

Die Hexadecene, deren Doppelbindung mehr am Molekülende stehen, bzw. das endständig ungesättigte Ceten sind in geringerer Menge vorhanden, weil sie wahrscheinlich bevorzugt der Polymerisation unterliegen<sup>39)</sup> und dadurch rascher verbraucht werden, als sie durch die Gleichgewichtsreaktion wieder nachgeliefert werden.

Durch eine rektifizierende Destillation der Fettsäuren ergab sich folgende Verteilung der Hexadecene:

Hexadecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$	$\Delta^7$	$\Delta^8$
Mol.-% .....	0.8	4.8	12.6	15.5	17.4	16.4	16.9	16.4

### 3) Dechlorierung von 9-Chlor-heptadecan.

9-Chlor-heptadecan wurde aus Heptadecanon-(9) über Heptadecanol-(9)<sup>40)</sup> mit Hilfe von Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung unter Eiskühlung hergestellt. Das Produkt wurde nicht durch Destillation gereinigt.

Bei der Dechlorierung und Aufarbeitung des Produktes wurde wie üblich verfahren. Es wurden wieder etwa 25 % Polymerisat erhalten. Bei

<sup>38)</sup> Diese Verhältnisse werden in einer späteren Mitteilung eingehender erörtert werden.

<sup>40)</sup> Vergl. Kipping, Journ. chem. Soc. London **63**, 457 [1893]; vergl. Picard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 57 [1911].

der Ozonisierung und oxydativen Aufspaltung wurden aus 150 g Heptadecen-Gemisch 110 g Säuregemisch, S. Z. 344, und 28 g Neutralöl, Carbonylzahl 36 (ber. für Hexadecanon 233), erhalten. Durch Rektifikation des Säuregemisches ergab sich folgende Verteilung der Heptadecene:

Heptadecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$	$\Delta^7$	$\Delta^8$	$\Delta^9$
Mol.-% .....	0.0	1.25	4.2	9.15	10.8	13.7	15.7	22.4	23.4

Die Isomeren mit der Doppelbindung gegen das Molekülende sind wahrscheinlich wieder bevorzugt polymerisiert.

## II) Katalytische Dehydratisierung mit reinem Aluminiumoxyd als Katalysator.

Die Dehydratisierung erfolgte mit einem Aluminiumoxyd gleicher Herkunft wie bei der Dechlorierung, jedoch vorerst bei 380°. Die Versuchsortnung war ebenfalls die gleiche wie früher. Kontaktbelastung  $\frac{1}{4}$ .

### 1) Dehydratisierung von *n*-Dodecanol bei 380°.

Aus 1000 ccm Dodecylalkohol wurden 760 g Dodecen-Gemisch erhalten (= 96 % d. Th.). Dieses Rohprodukt wurde bei 7 mm rektifiziert. Dabei wurden erhalten 14 g vom Sdp. 78—82°, 680 g ( $d_{20}$  0.758, J. Z. 148, ber. 151) vom Sdp. 82—84°, Rückstand 64 g.

Aus 200 g Dodecen erhielt man durch Ozonisation und oxydative Aufspaltung 7.5 g Neutralöl (= 3.75 % d. Th.) und 199 g Säuregemisch, S. Z. 314.

Das Ergebnis der Rektifikation des Säuregemisches zeigt, daß nur eine verhältnismäßig schwache Isomerisierung stattgefunden hat.

Dodecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$
Mol.-% .....	40.0	49.0	7.9	2.0	0.75	0.35

### 2) Dehydratisierung von *n*-Dodecylalkohol über einem durch Chlorwasserstoff aktivierten Aluminiumoxyd-Kontakt.

Werden 500 g Dodecylalkohol bei 380° über den Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet, der zuerst zur Dechlorierung von Dodecylchlorid bei 250° benutzt wurde, so ist der Kontakt eine Zeitlang so aktiviert, daß er ein etwa äquimolares Dodecen-Gemisch liefert.

Die reine Dodecen-Fraktion siedete bei 15 mm von 95—97°,  $d_{20}$  0.760, J. Z. 151 (ber. 151). Aus 200 g Dodecen wurden bei der Ozonisation 174 g Säure erhalten. S. Z. 358.

Dodecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$
Mol.-% .....	10.7	19.7	16.8	17.6	17.3	19.3

### 3) Dehydratisierung von *n*-Dodecanol über kieselsäurehaltiges Aluminiumoxyd bei 370°<sup>41)</sup>.

Der Katalysator bestand aus einem Gemisch von 50 % des früher verwendeten reinen Aluminiumoxyds und 50 % feinem Kaolin. Die Produkte wurden gemeinsam mit Salpetersäure vermahlen und das peptisierte Gemisch auf 450° während 5 Stdn. erhitzt. Der Gehalt an Kieselsäure betrug im Durchschnitt 25 %.

<sup>41)</sup> Auch hier geht bereits bei 250° eine fast quantitative Dehydratisierung vor sich.

1000 ccm Dodecylalkohol ergaben 710 g Dodecen-Gemisch (= 94 % d. Th.).

Die Hauptfraktion, 620 g, siedete bei 8 mm von 83—85°, J. Z. 151 (ber. 151),  $d_{20}$  0.760.

Aus 200 g Dodecen-Gemisch wurden 181 g Säuregemisch erhalten, S. Z. 364, und 5.5 g Öl (= 2.75 % d. Th.). Die Säure-Rektifikation ergab folgendes Resultat:

Dodecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$
Mol.-% .....	10.7	18.3	24.5	21.2	13.6	11.8

Hieraus geht deutlich hervor, daß, im Gegensatz zu der Dehydratisierung mit reinem Aluminiumoxyd, die Doppelbindungs-Isomerisierung durch die Kieselsäure beträchtlich stärker ist, obwohl ein äquimolarer Ausgleich der Doppelbindungen noch nicht stattgefunden hat.

#### 4) Dehydratisierung von *n*-Dodecanol bei 250° über reinem Aluminiumoxyd.

Bei Wiederholung des Versuchs mit einem nach dem gleichen Verfahren wie oben, aber neu hergestellten, sich als außerordentlich aktiv erweisenden Katalysator aus reinem Aluminiumoxyd konnte eine Dehydratisierung glatt bei 250° erzielt werden. Trotz der verhältnismäßig niederen Temperaturen war auch hier die Isomerisierung beträchtlich.

Aus 500 g Dodecylalkohol wurden bei 0.25-facher Kontaktbelastung 425 g Dodecen erhalten, J. Z. 133,  $d_{20}$  0.764.

Bei der Rektifikation bei 14 mm wurden bei 92—94° 355 g Dodecen erhalten (= 79 % d. Th.), J. Z. 150,  $d_{20}$  0.758. Der Rückstand von 70 g bestand hauptsächlich aus Dodecylalkohol (14 % d. Th.).

100 g des Dodecens ergaben bei der Ozonisation 92 g Säuregemisch, S. Z. 330/331 und 7.8 g Neutralöl. Die Rektifikation des Säuregemisches gab folgendes Bild für die Verteilung der Isomeren:

Dodecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$
Mol.-% .....	40.0	29.0	11.7	8.15	6.10	5.10

#### III) Dehydratisierung von *n*-Dodecylalkohol mittels konz. sirupöser Phosphorsäure.

3 Mole Dodecylalkohol wurden mit 3.5 Molen Orthophosphorsäure (aus Phosphorpentooxyd und Wasser hergestellt) unter Rühren langsam auf 190° erhitzt, wobei Wasserabspaltung eintrat. Bei 210—220° Innen-temperatur und 600 mm destilliert der größte Teil des Olefins über. Sodann wird die Temperatur noch bis 250° gesteigert. Gesamtanfall 460 g (= 90 % d. Th.).

Durch Rektifikation unter 7 mm erhielt man bei 78—82° 390 g (= 85 % d. Th.), J. Z. 150 (ber. 151),  $d_{20}$  0.760. Rückstand 60 g, Vorlauf 7 g.

Bei der Ozonisation von 200 g des Olefin-Gemisches wurden erhalten: 11 g Neutralöl (= 5.5 % d. Th.) und 171 g Säuregemisch, S. Z. 362.

Die Rektifikation des Säuregemisches ergab:

Dodecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$
Mol.-% .....	8.0	25.2	25.2	17.9	13.0	10.6

## IV) Untersuchung eines käuflichen Hexadecens und Octadecens.

a) Hexadecen: Aus 100 g Ceten wurden bei der Ozonisation 99 g Säuregemisch, S. Z. 283, und 5 g Öl erhalten. Bei der Rektifikation des Säuregemisches wurden folgende Werte für die Zusammensetzung des Hexadecens erhalten:

Hexadecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$	$\Delta^7$	$\Delta^8$
Mol.-% .....	18.2	37.7	12.8	8.5	7.1	6.2	5.1	4.6

b) Octadecen: Aus 90 g des käuflichen Octadecens wurden 84 g Säuregemisch, S. Z. 277, und 12 g Öl erhalten. Die Säurerektifikation lieferte folgendes Ergebnis:

Octadecen .....	$\Delta^1$	$\Delta^2$	$\Delta^3$	$\Delta^4$	$\Delta^5$	$\Delta^6$	$\Delta^7$	$\Delta^8$	$\Delta^9$
Mol.-% .....	6.9	12.6	19.7	20.0	17.4	8.5	9.0	3.22	3.18

## V) Herstellung eines weitgehend endständigen Dodecens.

a) Durch Dehydratisierung von Dodecylalkohol nach Krafft mit Hilfe von Stearinäure<sup>10</sup>.

3 Mole Dodecylalkohol und 3.5 Mole Stearinäure wurden unter Rühren langsam auf 250° erhitzt, wobei Wasserabspaltung eintrat. Nach Beendigung derselben wurde der Kolbeninhalt bei 600 mm auf etwa 330—350° erhitzt, wobei Dodecen mit wenig Stearinäure überdestillierte. Das Destillat wurde rektifiziert, mit Natriumdraht auf dem Wasserbad erhitzt und nochmals destilliert. Ausb.  $\alpha$ -Dodecylens etwa 85—90%.

Das reine Dodecen-(1) siedet bei 7.5 mm von 84—85°,  $d_{20}$  0.7583. Aus 100 g dieses Dodecens wurden bei der Ozonisation und oxydativen Aufspaltung 103.5 g Säure von der S. Z. 303 und 4.5 g Neutralöl erhalten. Ausb. an Säure 97.5% d. Th. (ber. auf umgesetztes Dodecen).

Bei der Säurerektifikation wurden erhalten: 4.03 g Decylsäure, d. s. 3.9% d. Th., S. Z. 326, 95.00 g Undecylsäure, d. s. 92.0% d. Th., S. Z. 301. Dabei wurde aus der Säurezahl des Destillationsrückstandes der Anteil an Undecylsäure berechnet.

Die Ansicht von H. Suida und F. Drahowza<sup>11</sup>), daß die Spaltung der Ester der primären Alkohole durch zersetzende Destillation bei Anwendung höhermolekularer Alkohole in bezug auf die Doppelbindungs-Isomerisierung deswegen bessere Ergebnisse liefert, weil die Zersetzungstemperaturen in der Regel niedriger liegen als die Spalt-Temperaturen bei der Kontaktspaltung der Alkohole, ist irrig, da die Esterspaltung erst bei 320—350° vor sich geht, während die Kontaktspaltung der höhermolekularen Alkohole bereits bei 250° durchgeführt werden kann, wobei aber trotz der um etwa 70—100° niedrigeren Temperatur beträchtliche Doppelbindungs-Isomerisierungen stattfinden, was bei der Esterspaltung keineswegs der Fall ist, wie das obige Beispiel zeigt.

Wesentlich hingegen ist die Tatsache, daß bei der Esterspaltung bei 320—360° kein Katalysator anwesend ist, während bei der Dehydratisierung von *n*-Dodecylalkohol bei 250° das Aluminiumoxyd die Isomerisierung hervorruft.

<sup>10</sup> B. 75, 991 [1942].