

169. Friedrich Asinger: Über die isomerisierende Wirkung des wasserfreien Magnesiumbromids auf höhermolekulare endständig ungesättigte Olefine, zugleich eine Bemerkung zu der Arbeit von H. Suida und F. Drahowzal: Ceten = Hexadecen-(1)*).

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.

(Eingegangen am 4. September 1942.)

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt, daß man bei der Ozonisation und oxydativen Aufspaltung des Ozonids mit Hilfe von Silberoxyd eines durch Grignard-Synthese aus Decylbromid und Allylbromid hergestellten Tridecylens eine Laurinsäure erhält, die noch mit etwa 5—7% Undecylsäure verunreinigt war¹⁾.

Der Versuch wurde durchgeführt, um festzustellen, ob die von Verley angegebene geringfügige Umlagerung des Ölsäureozonids auch bei den längerkettigen aliphatischen Olefinen stattfindet. Da tatsächlich etwas Undecylsäure gefunden wurde, wurde das Tridecylen auch mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert, bei welcher Arbeitsweise nicht die gleiche Umlagerung stattfinden konnte. Es wurde aber auch dabei eine geringe Menge Undecylsäure erhalten.

Die Bildung der Undecylsäure wurde daher mit dem Vorhandensein der entsprechenden Menge Tridecylen-(2) gedeutet, welches bei der Grignard-Synthese durch geringfügige Doppelbindungs-Isomerisierung entstanden sein könnte.

Suida und Drahowzal*) glauben, daß eine Verschiebung der Doppelbindung bei der Grignard-Synthese „höchst unwahrscheinlich ist, da bei dieser Arbeitsweise höhere Temperaturen vermieden werden“.

Wie bereits aus einem Teil der Versuchsergebnisse der voranstehenden Mitteilung hervorgeht, spielt bei Doppelbindungs-Isomerisierungen außer der Temperatur auch der Katalysator eine ausschlaggebende Rolle.

So berichtete erst kürzlich P. Baumgarten²⁾ über eine sehr weitgehende Isomerisierung von Dodecylen-(1) bei Gegenwart von 100-proz. Schwefelsäure, trotz Kühlung mit einer Kältemischung, eine Isomerisierung, die zur intermediären Bildung von Dodecen-(2), -(3), -(4) und möglicherweise auch -(5) führt, welche Olefine dann jeweils in Form ihrer Schwefelsäure-Anlagerungsprodukte festgelegt werden.

Eine ebenfalls bereits bei niedriger Temperatur vor sich gehende Isomerisierung wurde von Wurtz gefunden³⁾. Sie besteht darin, daß bei der Einwirkung von Zinkdiäthyl auf Allyljodid, also bei einer der Grignard-Synthese der Olefine ähnlichen Reaktion, anstatt α -Penten β -Penten entsteht.

Broocks und Humphrey erklären dies durch die umlagernde Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Zinkjodids und wenden deswegen auch bei der Grignard-Synthese der Olefine gewisse Vorsichtsmaßregeln an⁴⁾.

Unter diesen Gesichtspunkten ist aber die Annahme einer geringen Doppelbindungs-Isomerisierung durch das bei der Grignard-Synthese entstehende wasserfreie Magnesiumbromid bereits bedeutend wahrscheinlicher, zumal die damals angegebene Isomerisierung nur etwa 5—7 Mol.-% betrug

*) H. Suida u. F. Drahowzal, B. **75**, 991 [1942].

¹⁾ F. Asinger, B. **75**, 656 [1942].

²⁾ B. **75**, 977 [1942].

³⁾ A. **127**, 55 [1863]; A. **148**, 131 [1868].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 829, 833 [1918].

und sich auch nur auf das nächstmögliche Bindungsisomere, nämlich das Tridecen-(2) bezog.

Bei Anwendung etwas höherer Temperaturen als der bei der Grignard-Synthese durch die Siedetemperatur des Äthers gegebenen, nämlich der Kochtemperatur des Benzols, tritt durch das Vorhandensein des wasserfreien Magnesiumbromids, trotz inhomogener Reaktion, durch Steigerung der Temperatur um 45°, bereits eine deutlichere Isomerisierung ein.

Bei 6-stdg. Kochen von Dodecen-(1) in Benzollösung bei Gegenwart von wasserfreiem Magnesiumbromid unter Rühren erhält man nach dem Aufarbeiten ein Dodecen-Gemisch, welches bereits zu etwa 17% isomerisiert ist und noch, allerdings geringe Mengen, Dodecen-(5) enthält.

In ätherischer Lösung bei 35° war die isomerisierende Wirkung dementsprechend geringer, zumal auch nicht so lange gekocht wurde.

Was den Hinweis von Suida und Drahowzal anbelangt, „daß das Verfahren der oxydativen Spaltung der Olefine als Konstitutionsbeweis nur in ‚grober Annäherung‘ zulässig ist, da gebildete Carbonsäuren erfahrungsgemäß langsam unter Verringerung der Kohlenstoffzahl weiteroxydiert werden“, so ist zu bemerken, daß dies nicht für die Ozonisation und oxydative Aufspaltung der Ozonide mit Hilfe von Silberoxyd zutrifft und auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, also im homogenen System, nicht anzunehmen ist⁵⁾.

Die Anlagerung von Ozon an die olefinische Doppelbindung geht bei —15° in Pentanlösung äußerst glatt vor sich, und es finden dabei auch keine nachweisbaren Weiteroxydationen des Moleküls statt.

Bei der oxydativen Aufspaltung mittels Silberoxyds ist dieses nicht in der Lage, das Fettsäuremolekül weiter abzubauen.

Der beste Beweis für das Nichteintreten eines oxydativen Abbaus bei der Ozonisierung ist aber der Umstand, daß bei der Ozonisierung und oxydativen Spaltung des Tridecylenozonids mit Silberoxyd außer Undecylsäure keine niedermolekulare wasserunlösliche Säure entstanden war, was nach den reichen Erfahrungen, die bei der Paraffinoxydation gesammelt wurden, hätte geschehen müssen, da der oxydative Angriff weitgehend nach statistischen Gesetzmäßigkeiten abläuft.

Während z. B. bei der Ozonisation und oxydativen Aufspaltung eines Gemisches von Pentadecen-(7) und -(8) keine Spur von Valeriansäure gefunden wurde⁶⁾, was bei weiterem oxydativen Abbau hätte der Fall sein müssen, konnten bei dem durch Grignard-Synthese hergestellten Tridecylen eben 5—7% Undecylsäure gefunden werden, was im Zusammenhang mit der vorhin gezeigten Tatsache der isomerisierenden Wirkung des wasserfreien Magnesiumbromids ein Beweis mehr ist, wie wenig „grob“ der Konstitutionsbeweis mit Hilfe der Ozonisationsmethode ist und wie gut noch geringe Mengen Bindungsisomere erfaßt werden können, zumal wenn das Vorhandensein eines genügend kräftigen Ozonisators die rasche Verarbeitung auch größerer Olefinmengen gestattet.

Der Beweis, den Suida und Drahowzal für die Reinheit ihres Präparats anführen, ist nicht stichhaltig, da bei den höhermolekularen Olefinen vom Typus des Cetens nur die physikalischen Konstanten der endständig

⁵⁾ Vergl. Grün, Ulbrich u. Krcil, Ztschr. angew. Chem. **39**, 425 [1926]; vergl. hingegen Przewalsky, Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 495 [1911].

⁶⁾ F. Asinger, B. **75**, 666 [1942].

ungesättigten Olefine bekannt sind und die der anderen Bindungsisomeren nicht. Es sind daher schon aus diesem Grunde über die gegenseitige Beeinflussung von Schmelzpunkt und Brechungsindex keine Angaben zu machen, und es ist ohne weiteres möglich, daß bei höhermolekularen Olefinen die Schmelzpunkte der Bindungsisomeren nahe beieinanderliegen und die Schmelzpunktsbeeinflussung so gering ist, daß z. B. eine Beimischung von 5–7% Hexadecen-(2) zum reinen Hexadecen-(1) nicht mehr auf diese Weise erkannt werden kann⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

Dodecen-(1).

Dodecen-(1) wurde nach der in der voranstehenden Arbeit geschilderten Weise aus frisch destilliertem Dodecylalkohol und reiner Stearinsäure hergestellt.

Bei der Ozonisation von 200 g eines solchen Dodecens wurden bei der Rektifikation der Fettsäuren in der beschriebenen Weise Undecylsäure und Decylsäure in einem solchen Verhältnis erhalten, daß sich daraus die Zusammensetzung des Dodecens wie folgt ergab:

97.46 Mol.-% Dodecen-(1) und 2.36 Mol.-% Dodecen-(2).

Isomerisierungsversuch.

24 g Magnesiumspäne nach Grignard und 600 ccm mit Natrium getrockneter Äther wurden allmählich unter Eiskühlung mit 145 g Brom versetzt⁸⁾. Nach beendeter Reaktion wurden zwei wasserklare fast farblose Schichten erhalten, die auch bei der Grignard-Synthese der Olefine immer beobachtet werden. Nach Zusatz von 400 ccm Benzol wurde langsam bis zum Siedepunkt des Benzols erhitzt und nach Zugabe von weiteren 400 ccm Benzol etwa 250 ccm davon abdestilliert. Hierauf wurden 200 ccm Dodecylen (150 g) zugesetzt und unter Rühren 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das wasserfreie Magnesiumbromid fiel dabei in Form feiner Krystalle zum größten Teil aus. Nach dem Erkalten über Nacht wurde bei 25° Wasser zugesetzt, worauf die Temperatur von selbst bis 65° stieg. Hierauf wurden die beiden Schichten getrennt und nach Waschen mit verd. Salzsäure und Wasser und Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat das Dodecylen rektifiziert, Sdp.₁₀ 90°, d₂₀ 0.7577, J. Z. 151. Ausb. 125 g. Der Rückstand betrug 16 g, d₂₀ 0.8344, J. Z. 117. Es war also teilweise Polymerisation eingetreten.

Ozonisierung.

100 g dieses Dodecylens wurden ozonisiert, das Ozonid mittels Silberoxyds gespalten und die Säure wie üblich aufgearbeitet. Der erste Unterschied trat bereits beim Vergleich der beiden Säuren aus dem unbehandelten und behandelten Dodecylen auf. Aus dem weitgehend reinen Dodecylen wurde in 96-proz. Ausbeute eine Säure mit der S. Z. 302.5 erhalten. Undecylsäure S. Z. 301. Aus dem behandelten Dodecylen wurde in 94-proz. Ausbeute eine Säure mit der S. Z. 309/309 erhalten. Der Geruch war scharf.

⁷⁾ Vergl. Langedijk u. B. Smithuysen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 1050 [1938].

⁸⁾ H. H. Rowley, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1337 [1936].

Die sorgfältige Rektifikation von 93 g Säure ergab auf dem üblichen Wege folgende Zusammensetzung des Dodecylen:

Dodecylen	Δ^1	Δ^2	Δ^3	Δ^4	Δ^5
Mol.-%	83.14	10.0	4.20	2.24	0.42

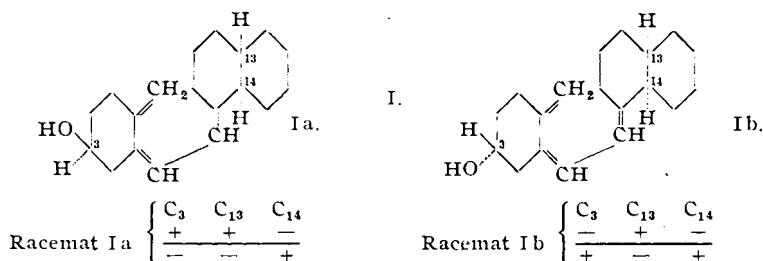
Die Säurezahl der ersten schmalen Fraktion bei der Rektifikation der Fettsäuren aus dem unbehandelten Dodecylen war 315, die Säurezahl der ersten Fraktion aus den Fettsäuren aus dem mit wasserfreiem Magnesiumbromid bei etwa 80° behandelten Dodecylen betrug jedoch 395.

170. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Synthetische Versuche zur Darstellung der antirachitischen Vitamine (XI. Mitteil.)*). Eine Partialsynthese des Vitamins D₂ und seiner 3-*epi*-Verbindung.

[Aus d. Allgem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 14. September 1942.)

In den vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe¹⁾ haben wir gezeigt, daß man mit unserer neuen Synthese zu Verbindungen gelangen kann, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den antirachitischen Vitaminen weitgehend gleichen. Insbesondere war es uns kürzlich gelungen²⁾, auch zwei verschiedene Racemate der Formel I⁺ aufzubauen, bei denen sich an der 3-Stellung (Bezifferung der Sterine) eine Hydroxylgruppe befindet. Die beiden Racemate unterscheiden sich nicht durch eine *cis-trans*-Isomerie an den Doppelbindungen, sondern nur durch eine optische Isomerie, bedingt durch die verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten an den Asymmetriezentren. Da in beiden Racematen die Sechsringe des Dekalinsystems in einer *trans*-Stellung zueinanderstehen und außer den beiden Kohlenstoffatomen C₁₃ und C₁₄ nur noch das mit der Hydroxylgruppe an C₃ unsymmetrisch substituiert ist, müssen die beiden Racemate so gebaut sein, daß einmal die Hydroxylgruppe an C₃ auf derselben (Ia), das andere Mal auf der entgegengesetzten Seite wie das Wasserstoffatom an C₁₃ steht (Ib). Man kann dies folgendermaßen skizzieren:



*) X. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 582 [1942].

¹⁾ V. Mitteil.: K. Dimroth, E. Dietzel u. E. Stockstrom, A. **549**, 256 [1941]; VI. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 180 [1942]; VII. Mitteil.: B. **75**, 326 [1942].

²⁾ VIII. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 510 [1942].