

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und GERD COLLIN¹⁾

Über die Doppelbindungsisomerisierung
bei höhermolekularen Olefinen, IV^{2a-c)}

**Über den bindungsisomerisierenden Einfluß verschiedener
Verbindungen auf n-Undecene**

Aus dem Institut für Technische Chemie der
Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 5. September 1962)

Am Beispiel von n-Undecen-(1) und n-Undecen-(5) wird die Doppelbindungsisomerisierung unter dem Einfluß von sauren, basischen und neutralen Verbindungen untersucht. Ein besonders wirksamer Isomerisierungskatalysator ist thermisch oder durch Einwirkung von UV-Licht zerfallendes Eisenpentacarbonyl. Die quantitative Analyse der bindungsisomeren n-Undecene erfolgt durch oxydative Ozonolyse und Gaschromatographie der anfallenden Carbonsäurebruchstücke als Methylester.

Die Doppelbindungsisomerisierung bei den Oleinkohlenwasserstoffen ist bei einer Vielzahl von chemischen Umsetzungen bedeutsam. Die Alkylierung aromatischer Verbindungen mit Olefinen³⁾, die Hydroformylierung der Olefine^{2c, 4)} und die Sulfatisierung mit Schwefelsäure⁵⁾ sind unter dem Einfluß der beteiligten Katalysatoren und Reagenzien von Bindungsisomerisierungen begleitet, so daß immer nur ein Gemisch verschiedener stellungsisomerer Verbindungen als Reaktionsprodukt erhalten wird. Auch bei der Herstellung von Olefinen durch katalytische Dehydratisierung von Alkoholen und katalytische Dehydrohalogenierung von Alkylhalogeniden, bei der Säureoligomerisierung niedrigmolekularer Olefine, bei der Fischer-Tropsch-Synthese oder der katalytischen Paraffinkrackung treten immer Olefinisomere mit mehr oder weniger stark verschobener Doppelbindung als Endprodukt auf⁶⁾. Neben diesen meist unerwünschten Bindungsisomerisierungen stehen die erwünschten, nämlich die Konjugierung der isolierten Doppelbindungen in trocknenden Ölen bzw. in mehrfach ungesättigten Fettsäuren⁷⁾, die Isomerisierung von Terpenkohlen-

1) Dissertation. G. COLLIN, Techn. Hochschule Aachen 1961.

2) a) I. Mitteil.: vgl. F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1247 [1942]; b) II. Mitteil.: vgl. F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1260 [1942]; c) III. Mitteil.: vgl. F. ASINGER und O. BERG, Chem. Ber. **88**, 445 [1955].

3) F. ASINGER, G. GEISELER und W. BEETZ, Chem. Ber. **92**, 755 [1959]; A. C. OLSON, Ind. Engng. Chem. **52**, 833 [1960]; I. J. TJEPKEMA, B. PAULIS und H. W. HUISER, 5. World Petroleum Congress **IV**, 21 [1959].

4) A. J. M. KEULEMANS, A. KWANTES und TH. VAN BAVEL, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 298 [1948].

5) P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 977 [1942].

6) Vgl. die zusammenfassende Darstellung in F. ASINGER, Chemie und Technologie der Monoolefine, S. 834—906, Akademie-Verlag Berlin 1957.

7) J. J. A. BLEKKINGH, H. J. J. JANSEN und J. G. KEPPLER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 35 [1957]; H. B. WHITE JR. und F. W. QUACKENBUSH, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **36**, 653 [1959].

wasserstoffen, die Octanzahlverbesserung in Krackbenzinen mit hohem 1-Olefin-Gehalt unter Bildung der höheroctanigen Olefinisomeren mit innenständiger Doppelbindung⁶⁾ und die Herstellung der begehrten Olefine mit endständiger Doppelbindung oder endständiger funktioneller Derivate über die Hydroborierung⁸⁾.

Einigermaßen exakt lassen sich die Mischungsverhältnisse höhermolekularer, bindungsisomerer Olefine ermitteln, indem man die Olefine durch oxydative Ozonolyse nach ASINGER in Carbonsäurebruchstücke aufspaltet⁹⁾ und diese nach Überführung in die Methylester auf gaschromatographischem Wege quantitativ bestimmt¹⁰⁾. Es genügt dabei, 1–2 g des Olefingemisches einzusetzen. Die quantitative Veresterung der Carbonsäuren erfolgt mit Diazomethan, wobei die Anwesenheit geringer Mengen Methanol katalytisch wirkt¹¹⁾. Beim Verfahren der oxydativen Ozonolyse können immer nur die Säuren etwa von der Propionsäure an aufwärts quantitativ erfaßt werden; die Ameisensäure wird zum Teil weiteroxydiert, und die Erfassung der Essigsäure bereitet wegen der großen Wasserlöslichkeit Schwierigkeiten. Bei der Analyse der n-Undecene wurden deshalb nur die höhermolekularen Säurebruchstücke Caprinsäure aus n-Undecen-(1), Pelargonsäure aus n-Undecen-(2), Caprylsäure aus n-Undecen-(3), Önanthsäure aus n-Undecen-(4) und Capronsäure aus n-Undecen-(5) bestimmt. Die Testgemische mit den Methylestern dieser Säuren ergeben bei der gaschromatographischen Auftrennung eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Analysenwerten und Einwaagen, nur der Capronsäure-methylester wurde immer in einer etwas geringeren Menge gefunden (vgl. Tab. 1).

Tab. 1
Beispiel der Auftrennung von Carbonsäure-methylestern auf gaschromatographischem Weg
E = Einwaage (Gew.-%)
G = Gefunden durch gaschromatographische Analyse (Gew.-%)

| Ester | Retent.-Zeit (Sek.) | E | G | E | G | E | G |
|---------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| Capronsäure-methylester | 45 | 15.8 | 12.6 | 22.3 | 18.1 | 2.6 | 2.0 |
| Önanthsäure-methylester | 85 | 11.1 | 11.7 | 24.0 | 24.7 | 2.9 | 3.1 |
| Caprylsäure-methylester | 150 | 13.2 | 14.3 | 23.2 | 25.5 | 3.6 | 3.5 |
| Pelargonsäure-methylester | 270 | 29.3 | 29.4 | 28.0 | 28.0 | 19.5 | 17.0 |
| Caprinsäure-methylester | 500 | 30.6 | 32.0 | 2.5 | 3.7 | 71.4 | 74.4 |

Nach der oxydativen Ozonolyse und der Abtrennung der dabei entstandenen Spuren von Neutralölen peroxydischer Natur nach einer modifizierten Vorschrift von SPITZ und HÖNIG¹²⁾ liegt das Carbonsäuregemisch in einer Lösung von n-Pentan mit katalytischen Mengen Methanol vor. Durch Zutropfen einer Diazomethanlösung in Pentan gelingt die Veresterung in kurzer Zeit quantitativ.

8) H. C. BROWN und B. C. SUBBA RAO, J. org. Chemistry 22, 1137 [1957]; H. C. BROWN und B. C. SUBBA RAO, J. Amer. chem. Soc. 81, 6434 [1959]; H. C. BROWN und G. ZWEIFEL, ebenda 82, 1504 [1960]; H. C. BROWN und M. V. BHATT, ebenda 82, 2074 [1960].

9) F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 656 [1942].

10) A. T. JAMES und A. J. R. MARTIN, Biochem. J. 63, 144 [1956].

11) H. SCHLEINK und J. L. GELLERMANN Analytic. Chem. 32, 1412 [1960].

12) BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden IV, S. 698, Verlag Julius Springer, Berlin 1933.

Eine für die Zwecke der vorliegenden Arbeit störende Verfälschung des Analysenergebnisses durch oxydativen Abbau der Kohlenstoffkette während der Ozonolyse tritt nicht ein. K. ZIEGLER und Mitarbb.¹³⁾ haben bei der Feinfraktionierung der bei der oxydativen Ozonolyse von n-Dodecen-(6) nach ASINGER entstandenen Capronäure auch Valerian- und Buttersäure in einer Menge von etwa 2% bzw. 0.8% erhalten, während Önanth- und Caprylsäure nicht gefunden wurden. Aus diesem Grunde schlossen die Autoren, daß die Valerian- und Buttersäure nur aus einem oxydativen Abbau während der Ozonolyse herrühren könnten. Versuchsergebnisse am Beispiel der n-Undecene deuten auf einen Umfang des oxydativen Abbaus bei dieser Methode von 1% oder weniger hin. Das reinste in dieser Arbeit dargestellte n-Undecen-(1)-Präparat (vgl. Tab. 2, Ansatz Nr. 4) ergab aufgrund der oxydativen Ozonolyse einen Gehalt von 3% Isomeren mit innenständiger Doppelbindung, von denen sich die *trans*-Isomeren noch durch die charakteristische Absorptionsbande bei 967/cm im Infrarotspektrum zu erkennen gaben. Da die Nachweisgrenze im Infrarotspektrum bei den von uns eingehaltenen Bedingungen bei etwa 1% lag und außerdem natürlich auch noch die *cis*-Isomeren vorlagen, konnte ein eventuell eingetretener Kohlenstoffabbau 1% nicht wesentlich überschritten haben. Auch die oxydative Ozonolyse des durch Stearinesterspaltung dargestellten n-Undecen-(5) wies auf eine tatsächlich auch während der Darstellung eingetretene Bindungsisomerisierung und nicht auf eine ausschließlich durch Kohlenstoffabbau vorgetäuschte hin (vgl. Tab. 2, Stearinester-spaltung, Ansatz Nr. 6). Die gebildeten 1.5% Önanthsäure konnten nur von beigemischtem n-Undecen-(4) herrühren. Der für die gleichzeitig aus n-Undecen-(4) entstandene Buttersäure ermittelte ungefähre Prozentgehalt von 2.7% lag nur um etwa 1% über dem zu erwartenden Wert.

Wurde n-Undecen-(1) statt der für einen quantitativen Umsatz notwendigen 15 Min. etwa viermal länger mit ozonhaltigem Sauerstoff begast, so lag nach der Aufarbeitung ein Säuregemisch vor, in dem die niederen Homologen gegenüber dem Normalversuch nur um rd. 3.5% angereichert waren. Da der Zeitpunkt des Ozondurchbruchs bis auf etwa 30 Sek. genau festzustellen ist, ist eine Verfälschung des Analysenergebnisses durch eine eventuelle Überozonisation nicht zu befürchten.

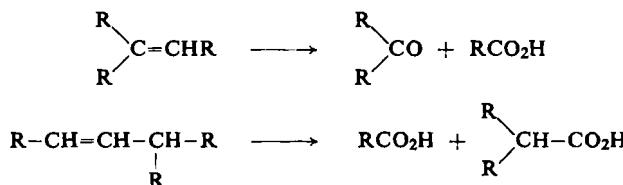
Als beste Ozonisierungstemperatur erwies sich etwa -15° . Temperaturerhöhung auf 0° bewirkte eine Anreicherung der niederen Säurehomologen nur um weniger als 1%, während eine Arbeitstemperatur von -60° nur zu einer unvollständigen Ozonisierung trotz erfolgtem Ozondurchbruch führte. Nach kinetischen Untersuchungen von G. WAGNER und A. GREINER¹⁴⁾ am Beispiel des n-Dodecens-(1) und n-Undecens-(5) erfolgt die Ozonanlagerung praktisch momentan, und die Ozonisierungsgeschwindigkeit ist nahezu unabhängig von der Olefinkonzentration, der Stellung der Doppelbindung im Molekül und im Bereich -40° bis $+12.5^{\circ}$ auch unabhängig von der Temperatur.

Bei der Behandlung von geradkettigen Olefinen mit sauren Katalysatoren muß unter drastischen Bedingungen auch mit Strukturisomerisierungen gerechnet werden,

¹³⁾ K. ZIEGLER und W. HECHELHAMMER, Angew. Chem. 59 A, 22 [1947]; K. ZIEGLER, W. HECHELHAMMER, H. D. WAGNER und H. WILMS, Liebigs Ann. Chem. 567, 99 [1950].

¹⁴⁾ G. WAGNER und A. GREINER, Z. physik. Chem. 215, 92 [1960]; A. GREINER und G. WAGNER, ebenda 215, 109 [1960]; G. WAGNER, Dissertat. Humboldt-Univ. Berlin 1960.

bei denen Olefine entstehen, deren Verzweigung aus thermodynamischen Gründen in erster Linie an einem der die Doppelbindung bildenden Kohlenstoffatome sitzt. Die oxidative Ozonolyse führt in diesem Falle neben einem verzweigten Säurebruchstück auch zur Bildung von Ketonen.



Da die höchsten Temperaturen bei unseren bisherigen Versuchen 200° nicht überstiegen und die Neutralöle nie den Anteil von etwa 5% überstiegen, wurde in dieser Arbeit vorläufig auf die Bestimmung einer eventuellen Strukturisomerisierung verzichtet. Mit Hilfe des eben geschilderten Analysenverfahrens wurden die beiden in der vorliegenden Arbeit als Ausgangsmaterial verwendeten Olefine n-Undecen-(1) und n-Undecen-(5) untersucht. n-Undecen-(1) stellten wir durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von 1-Chlor-octan mit Allylbromid¹⁵⁾, n-Undecen-(5) durch thermische Spaltung des Stearinsäureesters des n-Undecanols-(6) her¹⁶⁾.

Eine Möglichkeit zur Doppelbindungsisomerisierung bei der Herstellung des 1-Olefins mittels der Allylbromidmethode ist durch die Einwirkung des wasserfreien Magnesiumhalogenids auf das bereits gebildete Olefin gegeben¹⁷⁾. Diese Isomerisierung ist bei der Arbeitstemperatur von 36° sicherlich unbedeutend. Ein Isomerisierungsversuch mit aus Methyljodid bereittem Grignard-Reagenz ergab bei 120° in 5 Stdn. nur eine geringfügige Isomerisierung von n-Undecen-(1) (vgl. Tab. 5, Versuch 5/25). Viel größer ist die Gefahr einer Bindungsisomerisierung bei der destillativen Aufarbeitung des Roholefins durch den im Zuge der Dehydrohalogenierung von anwesenden Halogenverbindungen spurenweise entstandenen Halogenwasserstoff. In einem Modellversuch wurde n-Undecen-(1) unter Zusatz von 10 Mol-% 1-Chlor-n-octan und Siedesteinen 10 Stdn. auf 190° erhitzt. Dabei erfolgte durch den abgespaltenen Chlorwasserstoff neben erheblicher Bildung von Polymerisat eine fast vollständige Isomerisierung zu n-Undecenen mit innenständiger Doppelbindung (vgl. Tab. 5, Versuch 5/11). Ein Blindversuch ohne Siedesteine ergab demgegenüber nach zehnstdg. Erhitzen auf 190° praktisch keine Doppelbindungsisomerisierung (vgl. Tab. 5, Versuch 5/12). Die Rektifikation des Roholefins muß daher im Vakuum ohne Verwendung von Siedesteinen vorgenommen werden. Auch die sonst übliche Entchlorung des Olefins durch Erhitzen mit metallischem Natrium und anschließender Destillation über Natrium kann Anlaß zu einer Bindungsisomerisierung sein. Bei einem Rohundecen-(1) mit 0.45% Chlorgehalt, entsprechend einem Gehalt an bei der Grignard-Synthese nicht umgesetztem 1-Chlor-n-octan von 1.8%, trat durch

¹⁵⁾ Vgl. z. B. H. SEIFERT, Mh. Chem. 79, 210 [1948].

¹⁶⁾ F. KRAFT, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 3018 [1883]; F. ASINGER, ebenda 75, 664 [1942]; F. ASINGER, ebenda 75, 1247 [1942].

¹⁷⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1260 [1942]; H. VAN RAAY, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen 1948.

fünfstdg. Röhren mit Natrium bei 190° eine geringfügige Verschiebung der Doppelbindung ein (vgl. Tab. 3, Versuch 3/8). Wurde der Gehalt an 1-Chlor-n-octan auf 5 Mol-% erhöht, so ergab sich bei 190° und fünfstdg. Behandlung mit Natrium bereits eine deutliche Isomerisierung (vgl. Tab. 3, Versuch 3/9). Obwohl ein Gemisch aus Allylchlorid und n-Undecen-(1) bei 60° in Gegenwart von Natrium keine Bindungsisomerisierung ergab, empfiehlt es sich, wegen der Anwesenheit geringer Mengen an hochmolekularem Chlorid, keine Entchlorung mit Natrium vorzunehmen.

Besonders kraß tritt die Bindungsisomerisierung in Erscheinung, wenn das α -Olefin mit metallischem Natrium in Gegenwart eines Arylchlorids erhitzt wird, wie bereits von PINES und Mitarb.¹⁸⁾ beobachtet.

So bilden sich nach den Untersuchungen von PINES, VESELY und IPATIEFF beim Erhitzen von Buten-(1) mit Natrium und *o*-Chlor-toluol in Cyclohexan oder Benzol auf 150—250° während 3—4 Stdn. bis zu 88% Buten-(2), während bei 100° das Ausmaß der Isomerisierung wesentlich geringer ist und nur 10—20% Buten-(2) entstehen. Auch höhermolekulare Olefine unterliegen einer Bindungsisomerisierung bei gleicher Behandlung.

Beim Kochen von Decen-(1) mit Natrium und *o*-Chlor-toluol ist nach 20 Stdn. nur noch etwa 1% Decen-(1) vorhanden. Die Doppelbindung hat sich nach dem Molekellinnern verschoben. Das Verhältnis, in dem die Olefine mit innenständiger Doppelbindung vorlagen, wurde von den Autoren nicht bestimmt.

Wir konnten die Versuchsergebnisse von PINES und Mitarb. bestätigen und gleichzeitig das Ausmaß der Bindungsisomerisierung bei den einzelnen Versuchen auf dem Wege der oxydativen Ozonolyse feststellen. Bei Zusatz von aromatischen Halogenverbindungen, wie Chlorbenzol, Brombenzol, *o*-, *m*- und *p*-Chlor-toluol, führte die Natriumbehandlung des n-Undecens-(1) bei 190° zu einer sehr weitgehenden Isomerisierung bis praktisch zum thermodynamischen Gleichgewicht der isomeren n-Undecene, das heißt, es lagen im Gemisch nur noch 2—4% n-Undecen-(1) aber untereinander etwa gleiche Mengen der Isomeren mit innenständiger Doppelbindung vor. Diese fast vollständige Doppelbindungsisomerisierung erfolgte, wie bei dem Versuch mit Chlorbenzol nachgewiesen, bereits nach 30 Min. (vgl. Tab. 3, Versuch 3/11). In dieser Zeit hat sich das an dem Auftreten der Blaufärbung erkenntliche Arylnatrium gebildet. Es zersetzt sich unter den vorliegenden Temperaturverhältnissen bald.

Daß das Arylnatrium das bindungsisomerisierende Agens darstellt, bewiesen A. A. MORTON und E. LANPHER¹⁹⁾, denen es gelang, bereits bei Raumtemperatur Penten-(1) in 20 Min. zu 95% in Penten-(2) überzuführen, als sie es mit Tolylnatrium behandelten.

Wir konnten durch einstdg. Röhren von n-Undecen-(1) bei 50° mit Phenylnatrium (Molverhältnis 1 : 1) 85% n-Undecen-(2) und 10% n-Undecene mit weiter nach dem

¹⁸⁾ H. PINES, J. A. VESELY und V. N. IPATIEFF, J. Amer. chem. Soc. **77**, 347 [1955]; H. PINES und H. E. ESCHINAZI, ebenda **77**, 6314 [1955]; UNIVERSAL OIL PRODUCTS Co. (H. PINES und V. N. IPATIEFF), Amer. Pat. 2 804 489, C. A. **52**, 711 [1958]; H. PINES und W. O. HAAG, J. org. Chemistry **23**, 328 [1958]; W. O. HAAG und H. PINES, J. Amer. chem. Soc. **82**, 387 [1960].

¹⁹⁾ J. org. Chemistry **20**, 839 [1955].

Molekellinnern stehender Doppelbindung erhalten, während beim Erhitzen von n-Undecen-(1) mit Natrium allein auf 190° nach 5 Stdn. praktisch keine Isomerisierung stattfand (vgl. Tab. 3, Versuche 3/14 und 3/7).

Die ersten Beweise für die bindungisomerisierende Wirkung von Aryl- und Alkyl-natrium auf Δ^1 -Olefine verdankt man A. LÜTTRINGHAUS und Mitarbb., die zunächst beobachteten, daß bei der Spaltung von Phenyldecyläther mit Phenylnatrium Dodecen-(2) neben dem zu erwartenden Dodecen-(1) auftritt²⁰; in dieser Arbeit wurde durch Metallierung von Dodecen-(1) mittels iso-Amylnatrium und Carboxylierung zu den isomeren Olefincarbonsäuren der Chemismus dieser Olefin-Isomerisierung bereits völlig aufgeklärt.

Vom n-Undecen-(5) ausgehend, ließ sich merkwürdigerweise eine so weitgehende Doppelbindungsomerisierung durch Natrium mit Zusatz von Chlorbenzol unter den beim n-Undecen-(1) ausreichenden, oben angegebenen Bedingungen nicht erzielen. Nach 30 Min. Reaktionsdauer lag noch fast die Hälfte des eingesetzten n-Undecens-(5) unverändert vor, während in der gleichen Zeit beim n-Undecen-(1) bereits eine praktisch vollständige Isomerisierung eingetreten war. Es hatte sich jedoch aus n-Undecen-(5) nach 30 Min. trotz der unvollständigen Doppelbindungsverschiebung auch schon eine geringe Menge n-Undecen-(1) gebildet; die Isomeren mit innenständiger Doppelbindung lagen aber in mit zunehmendem Abstand der Doppelbindung vom Molekülende wachsender Konzentration vor (vgl. Tab. 3, Versuche 3/12 und 3/11).

Tab. 2. Gehalt an bindungisomeren n-Undecenen im n-Undecen-(1) und -(5) bei verschiedenen Versuchsansätzen

| Ansatz Nr. | Darstellungsverfahren | Hauptprodukt | Gehalt an Bindungisomeren | | | | |
|---------------|-----------------------|---------------|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | % n-Undecen-(1) | % n-Undecen-(2) | % n-Undecen-(3) | % n-Undecen-(4) | % n-Undecen-(5) |
| 1 | Allylbromidmethode | n-Undecen-(1) | 96.1 | 2.7 | 0.8 | 0.2 | 0.2 |
| 2 | Allylbromidmethode | n-Undecen-(1) | 93.1 | 5.3 | 1.0 | 0.4 | 0.2 |
| 3 | Allylbromidmethode | n-Undecen-(1) | 96.3 | 2.5 | 0.6 | 0.4 | 0.2 |
| 4 | Allylbromidmethode | n-Undecen-(1) | 97.1 | 2.1 | 0.4 | 0.2 | 0.2 |
| 5 | Allylbromidmethode | n-Undecen-(1) | 95.3 | 2.4 | 0.9 | 0.5 | 0.9 |
| 6 | Stearinesterspaltung | n-Undecen-(5) | — | — | — | 1.5 | 98.5 |

Lithium mit 1-Chlor-n-octan oder Chlorbenzol als Aktivator isomerisierte n-Undecen-(1) bei 190° praktisch nicht. Auch Versuche mit Phenyllithium selbst bei 190° und in ätherischer Lösung bei 36° sowie mit Butyllithium im Molverhältnis 1:1 bei 25° führten zu keiner Isomerisierung. Bei einer Reaktionszeit von 30 Min. und 190° ergab Kalium mit 5 Mol-% 1-Chlor-n-octan als Promotor beim n-Undecen-(1) eine geringfügige, mit 5 Mol-% Chlorbenzol eine ziemlich weitgehende Isomerisierung unter vornehmlicher Bildung von n-Undecen-(2).

Weitere Versuche wurden mit den reinen Alkalimetallen Lithium, Natrium und Kalium durchgeführt.

Alle diese Versuche sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

²⁰ A. LÜTTRINGHAUS, G. WAGNER-V. SÄÄF, E. SUCKER und G. BORTH, Liebigs Ann. Chem. 557, 46 [1945/47]; vgl. dazu A. LÜTTRINGHAUS und W. REIF, ebenda 618, 224, Fußnote²² [1958].

Durch systematische Ausschaltung aller bisher erkennbaren Fehlermöglichkeiten konnte im n-Undecen-(1), hergestellt durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von 1-Chlor-n-octan mit Allylbromid, der Gehalt an α -Olefin, bestimmt durch oxidative Ozonolyse, bis über 97% gesteigert werden. Tab. 2 gibt die Ergebnisse von mehreren, unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen zur Synthese von n-Undecen-(1) nach der Allylbromidmethode. Außerdem ist hier die Zusammensetzung des n-Undecens-(5), erhalten durch thermische Spaltung des Stearinsäureesters von n-Undecanol-(6), angegeben.

Tab. 3. Isomerisierungsversuche mit aktivierten Alkalimetallen *)

| Ver- such Nr. | Katalysator | Zeit Stdn. | Undecen- Ansatz (Nr. aus Tab. 2) | %-Gehalt der Undecen- fraktion an n-Undecen- (-1) (-2) (-3) (-4) (-5) | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|---------------|---|---|------|------|------|------|
| | | | | (-1) | (-2) | (-3) | (-4) | (-5) |
| 3/1 | Li ohne Zusatz | 5 | 3 | 91.8 | 5.1 | 1.1 | 1.1 | 0.9 |
| /2 | Li + 1-Chlor-octan | 5 | 3 | 92.1 | 5.6 | 1.1 | 0.6 | 0.5 |
| /3 | Butyl-Li 50% 25° | 24 | 4 | 96.7 | 2.4 | 0.5 | 0.4 | Spur |
| /4 | Li + Chlorbenzol | 2 | 3 | 92.6 | 5.2 | 1.0 | 0.6 | 0.5 |
| /5 | Phenyl-Li | 5 | 4 | 92.2 | 1.5 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| /6 | Phenyl-Li/Äther 36° | 5 | 4 | 97.2 | 1.8 | 0.3 | 0.3 | 0.4 |
| /7 | Na ohne Zusatz | 5 | 2 | 90.2 | 8.2 | 1.0 | 0.4 | 0.3 |
| /8 | Na + 1-Chlor-octan (1.8 Mol-%) | 5 | 5 | 90.4 | 7.3 | 1.1 | 0.7 | 0.5 |
| /9 | Na + 1-Chlor-octan (5 Mol-%) | 5 | 2 | 67.0 | 30.4 | 1.6 | 0.6 | 0.4 |
| /10 | Na + Chlorbenzol | 5 | 3 | 2.7 | 32.2 | 29.1 | 24.0 | 12.0 |
| /11 | Na + Chlorbenzol | 0.5 | 3 | 2.1 | 31.5 | 28.5 | 24.9 | 13.0 |
| /12 | desgl. mit Undecen-(5) | 0.5 | 6 | 0.2 | 4.2 | 11.4 | 36.7 | 47.5 |
| /13 | Na + Brombenzol | 5 | 3 | 4.5 | 32.4 | 27.2 | 22.9 | 13.1 |
| /14 | Phenyl-Na 50% 50° | 1 | 4 | 3.8 | 85.6 | 8.5 | 1.4 | 0.7 |
| /15 | Na + <i>o</i> -Chlor-toluol | 5 | 3 | 1.3 | 28.0 | 26.6 | 26.9 | 17.2 |
| /16 | Na + <i>p</i> -Chlor-toluol | 5 | 3 | 3.6 | 31.8 | 27.3 | 23.6 | 13.6 |
| /17 | Na + <i>m</i> -Chlor-toluol | 5 | 3 | 1.5 | 28.3 | 26.4 | 27.0 | 16.8 |
| /18 | Na + Allylchlorid | 2 | 3 | 93.9 | 4.8 | 0.7 | 0.3 | 0.3 |
| /19 | K ohne Zusatz | 0.5 | 3 | 91.8 | 6.2 | 1.2 | 0.5 | 0.3 |
| /20 | K + 1-Chlor-octan | 0.5 | 3 | 89.3 | 6.9 | 1.4 | 1.7 | 0.7 |
| /21 | K + Chlorbenzol | 0.5 | 3 | 13.1 | 65.8 | 16.5 | 3.6 | 1.1 |

*) Temperatur: 190° mit Ausnahme der Versuche 3/3 (25°); 3/6 (36°) und 3/14 (50°).

Mengenverhältnisse: Bei den Versuchen ohne Zusatz einer Halogenverbindung: Undecen 40 Mol-%; Alkalimetall 60 Gramm-Atom-%. Bei den Versuchen mit einer Halogenverbindung: Undecen 38 Mol-%; Alkalimetall 57 G.amm-Atom-%; Halogenverbindung 5 Mol-%.

Als weitere basische Verbindungen wurden Alkalialkoholate eingesetzt. Ihre bindungsisomerisierende Wirksamkeit ist gering; nur mit den Alkoholaten des Kaliums, vornehmlich mit Kalium-*sek*- und Kalium-*tert*-butylat wurde eine merkliche Doppelbindungsverschiebung festgestellt. Die isomerisierende Wirkung der Alkoholate steigt offensichtlich mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Kations. In Übereinstimmung mit den Erwartungen zeigten deshalb Alkoholate der Nachbargruppen des Periodensystems, nämlich des Calciums, Bors, Aluminiums und Titans keine bindungsisomerisierenden Eigenschaften (Tab. 4).

Tab. 4. Isomerisierungsversuche mit Alkoholaten *)

| Ver- such Nr. | Katalysator | Undecen- Ansatz (Nr. aus Tab. 2) | % -Gehalt der Undecen- fraktion an n-Undecen- | | | | |
|---------------------|-------------------------------|--|--|------|------|------|------|
| | | | -(1) | -(2) | -(3) | -(4) | -(5) |
| 4/1 | Li-n-Butylat | 3 | 94.8 | 4.0 | 0.7 | 0.3 | 0.2 |
| /2 | Li-sek.-Butylat | 3 | 96.8 | 2.4 | 0.4 | 0.3 | 0.2 |
| /3 | Li-tert.-Butylat | 3 | 96.7 | 2.6 | 0.3 | 0.3 | 0.1 |
| /4 | Li-n-Octylat | 3 | 93.8 | 2.8 | 2.8 | 0.5 | 0.1 |
| /5 | Na-n-Butylat | 3 | 95.8 | 3.1 | 0.6 | 0.3 | 0.2 |
| /6 | Na-sek.-Butylat | 3 | 96.4 | 2.2 | 0.6 | 0.3 | 0.5 |
| /7 | Na-tert.-Butylat | 3 | 96.9 | 2.0 | 0.4 | 0.3 | 0.4 |
| /8 | Na-n-Octylat | 2 | 90.2 | 8.2 | 1.0 | 0.4 | 0.3 |
| /9 | K-n-Butylat | 3 | 78.0 | 17.9 | 2.7 | 0.9 | 0.4 |
| /10 | K-sek.-Butylat | 3 | 42.5 | 54.7 | 1.8 | 0.6 | 0.3 |
| /11 | K-sek.-Butylat | 3 | 47.1 | 49.7 | 2.2 | 0.7 | 0.4 |
| /12 | K-sek.-Butylat | 3 | 62.2 | 36.1 | 1.2 | 0.4 | 0.2 |
| /13 | K-tert.-Butylat | 3 | 72.7 | 24.1 | 1.7 | 1.0 | 0.6 |
| /14 | K-tert.-Butylat/tert.-Butanol | 3 | 74.2 | 21.9 | 2.4 | 0.9 | 0.6 |
| /15 | K-n-Octylat | 3 | 93.5 | 4.8 | 1.2 | 0.3 | 0.2 |
| /16 | K-n-Octylat | 3 | 91.5 | 6.4 | 1.6 | 0.3 | 0.2 |
| /17 | K-n-Octylat | 3 | 89.9 | 6.7 | 1.9 | 0.9 | 0.4 |
| /18 | KOH/Äthylenglykol | 3 | 94.3 | 3.8 | 0.8 | 0.4 | 0.6 |
| /19 | Ca-Di-n-butylat | 3 | 93.6 | 4.4 | 1.0 | 0.5 | 0.5 |
| /20 | Al-Tri-iso-propylat | 2 | 91.9 | 5.4 | 2.2 | 0.3 | 0.2 |
| /21 | desgl. mit Undecen-(5) | 1 | 0.0 | 0.0 | 1.4 | 7.2 | 91.5 |
| /22 | Al-Tri-sek.-butylat | 2 | 92.8 | 5.8 | 0.9 | 0.3 | 0.2 |
| /23 | B-Tri-n-propylat | 2 | 90.9 | 6.8 | 1.5 | 0.6 | 0.3 |
| /24 | B-Tri-n-butylat | 2 | 91.3 | 6.7 | 1.2 | 0.4 | 0.3 |
| /25 | B-Tri-iso-butylat | 2 | 91.3 | 6.7 | 1.2 | 0.4 | 0.3 |
| /26 | B-Tri-sek.-butylat | 2 | 92.4 | 5.7 | 1.2 | 0.5 | 0.3 |
| /27 | B-Tri-n-amylat | 2 | 91.7 | 6.2 | 1.4 | 0.5 | 0.3 |
| /28 | Ti-Tetraäthylat | 2 | 93.1 | 5.3 | 1.0 | 0.4 | 0.2 |
| /29 | Ti-Tetrabutylat | 2 | 93.7 | 4.6 | 0.8 | 0.5 | 0.4 |

*) Katalysatormenge: 5 Mol-% (4/14: 50 Mol-%; 4/18: 25 Mol-%)

Temperatur: 190°

Versuchsdauer: 5 Std.

Versuch 4/21 mit n-Undecen-(5), alle anderen mit n-Undecen-(1). Versuch 4/14 in tert.-Butanol als Lösungsmittel.

Kalium-tert.-butylat ist nach B. S. SREENIVASAN und J. B. BROWN²¹⁾ sowie J. B. DAVENPORT und Mitarbb.²²⁾ ein guter Katalysator zur quantitativen Konjugierung isolierter Doppelbindungen der mehrfach ungesättigten Fettsäuren natürlicher Öle²³⁾.

Mit der säurekatalysierten Doppelbindungsisomerisierung höhermolekulare n-Olefine haben sich bereits verschiedene Autoren beschäftigt²⁴⁾. Versuche mit

²¹⁾ J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33, 521 [1956]; 35, 98 [1958].

²²⁾ J. B. DAVENPORT, A. J. BIRCH und A. J. RYAN, Chem. and Ind. 1956, 136.

²³⁾ Vgl. auch H. B. WHITE JR. und F. W. QUACKENBUSH, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36, 653 [1959].

²⁴⁾ P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 977 [1942]; F. ASINGER, ebenda 75, 1247 [1942]; A. L. HENNE und A. H. MATUSZAK, J. Amer. chem. Soc. 66, 1649 [1944]; F. ASINGER, G. GEISELER und W. BEETZ, Chem. Ber. 92, 755 [1959]; J. G. O'CONNOR und M. S. NORRIS, Analytic. Chem. 32, 701 [1960]; K. E. MÖLLER, Vortrag Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker Aachen 18.—23. 9. 1961.

Tab. 5. Isomerisierungsversuche mit sauren Katalysatoren

| Ver- such Nr. | Katalysator | Mol -% | Undecen- Ansatz | | Temp. (°C) Nr. aus Tab. 2) | Zeit Stdn. (-1) | % -Gehalt der Undecen- fraktion an n-Undecen- (-2) (-3) (-4) | | Polyme- risat (%) (-5) |
|---------------------|---|-----------|---------------------|------|-------------------------------------|-----------------------|--|------|---------------------------------|
| | | | (Nr. aus Tab. 2) | (-2) | | | (-3) | (-4) | |
| 5/1 | H_2F_2 40-proz. aq. | 10 | 3 | 25 | 1 | 94.7 | 3.7 | 0.8 | 0.4 |
| /2 | HBF_4 44-proz. aq. | 10 | 3 | 25 | 1 | 93.6 | 3.6 | 0.8 | 0.4 |
| /3 | $HClO_4$ 70-proz. aq. | 5 | 3 | 25 | 1 | 94.8 | 3.5 | 0.8 | 0.5 |
| /4 | H_2F_2 40-proz. aq. + Aceton | 10 | 4 | 20 | 1 | 97.4 | 1.1 | 0.4 | 0.5 |
| /5 | HBF_4 44-proz. aq. + Aceton | 10 | 4 | 20 | 1 | 97.4 | 0.9 | 0.4 | 0.4 |
| /6 | $HClO_4$ 70-proz. aq. + Aceton | 5 | 4 | 20 | 1 | 96.6 | 0.9 | 0.4 | 0.7 |
| /7 | $HClO_4$ 70-proz. aq. + CH_3CO_2H | 10 | 4 | 100 | 0.17 | 93.1 | 4.8 | 0.9 | 0.7 |
| /8 | H_2SO_4 konz. | 10 | 3 | -40 | 2 | 86.3 | 9.8 | 1.8 | 1.0 |
| /9 | $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ | 5 | 3 | 190 | 5 | 15.7 | 28.3 | 31.9 | 18.4 |
| /10 | $C_6H_5\text{SO}_3\text{H}$ | 5 | 3 | 190 | 1 | 1.8 | 28.5 | 28.2 | 27.7 |
| /11 | HCl aus 1-Chlor-n-octan | 10 | 3 | 190 | 10 | 5.4 | 34.4 | 28.3 | 20.0 |
| /12 | Blindversuch mit 10 Mol-% 1-Chlor-n-octan | - | 5 | 190 | 10 | 94.5 | 3.2 | 1.1 | 0.5 |
| /13 | $HClO_4/(CH_3CO_2O)_2O$ | 10 | 4 | 100 | 0.5 | 4.0 | 40.0 | 28.1 | 18.4 |
| /14 | $AgClO_4$ (Zers.) | 5 | 3 | 190 | 1 | 1.5 | 26.9 | 26.7 | 27.6 |
| /15 | $AlCl_3$ in CCl_4 | 5 | 3 | 77 | 5 | 92.9 | 4.6 | 1.2 | 0.7 |
| /16 | $AlCl_3$ in CH_3NO_2 | 5 | 3 | 77 | 0.5 | 78.4 | 9.4 | 5.1 | 4.1 |
| /17 | BF_3 | - | 3 | 20 | 1.5 | - | - | - | - |
| /18 | BF_3 | - | 3 | 20 | 0.17 | 82.3 | 11.8 | 2.6 | 1.4 |
| /19 | $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ | 5 | 3 | 120 | 5 | 56.7 | 22.0 | 9.9 | 7.1 |
| /20 | $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O/(C_2H_5)_2O$ | 5 | 4 | 65 | 3 | 97.3 | 0.8 | 0.5 | 0.6 |
| /21 | $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O/(C_2H_5)_2O$ | 5 | 4 | 25 | 1 | 96.1 | 2.2 | 0.7 | 0.5 |
| /22 | $BF_3 \cdot 2CH_3CO_2H$ | 5 | 4 | 20 | 48 | 92.2 | 5.6 | 1.2 | 0.6 |
| /23 | $MgBr \cdot 3(C_2H_5)_2O$ | 50 | 2 | 98 | 5 | 91.8 | 5.1 | 2.5 | 0.3 |
| /24 | $MgBr \cdot 2Dioxan \cdot n\text{-}C_6H_5\text{O}_H$ | 50 | 2 | 120 | 5 | 88.4 | 7.2 | 2.0 | 1.0 |
| /25 | $Mg^{2+} \cdot CH_3Mg^{+} \cdot (i\text{-}C_4H_9)_2O$ | 20 | 4 | - | - | - | - | - | - |

sauren Verbindungen als Katalysatoren bei der Alkylierung von Aromaten mit Olefinen²⁵⁾ und bei der Olefindarstellung durch Dehydratisierung von Alkoholen mit starken Säuren²⁶⁾ zeigen das Ausmaß der Doppelbindungsisomerisierung, die diese Reaktionen begleitet.

Wäßrige Säuren waren bei Raumtemperatur ohne Einfluß auf das n-Undecen-(1). Wasserfreie Säuren verursachten demgegenüber jedoch eine starke Bindungsisomerisierung, vor allem bei erhöhter Temperatur. Mit konz. Schwefelsäure konnte aber auch schon bei -40° eine Doppelbindungsisomerisierung erreicht werden.

Bemerkenswert ist die geringe Bindungsisomerisierung, die mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Tetrachlorkohlenstoff oder Nitromethan als Lösungsmittel erzielt werden konnte (vgl. Tab. 5, Versuche Nr. 5/15; 5/16; 5/17). Diese Versuche bestätigen die Ergebnisse von F. DRAHOWZAH²⁵⁾, der mit wasserfreiem Aluminiumchlorid beim Hexadecen keine nennenswerte Doppelbindungsverschiebung, wohl aber Polymerisation erhielt. Das Auftreten sämtlicher Phenylalkane (mit Ausnahme der endständigen) bei der Alkylierung von Benzol mit 1-Olefinen unter Katalyse von wasserfreiem Aluminiumchlorid ist demnach vornehmlich auf eine nachträgliche Strukturisomerisierung der primär gebildeten 2-Phenyl-alkane zurückzuführen.

Die Ergebnisse unserer Versuche mit sauren Katalysatoren gibt Tab. 5.

Als bindungsisomerisierendes Agens, das weder saurer noch basischer Natur ist, wirkt Eisenpentacarbonyl bei seinem thermischen oder durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Zerfall auf ein anwesendes Olefin stark bindungsisomerisierend.

Die bindungsisomerisierende Wirkung des Eisenpentacarbonyls wurde von dem einen von uns (A.) zusammen mit O. BERG 1942 entdeckt^{2c, 26)}.

Es konnte gezeigt werden, daß bei einstdg. Erhitzen von n-Dodecen-(1) mit Eisenpentacarbonyl auf 150° eine vollständige Isomerisierung des Olefins bis zum thermodynamischen Gleichgewicht stattfand. Wurde unter sonst gleichen Bedingungen aber mit einem Kohlenoxyddruck von 100 at (bei Raumtemperatur gemessen) gearbeitet, war das Ausmaß der Bindungsisomerisierung stark vermindert; es konnte aber wieder erreicht werden, wenn die Temperatur auf 200° erhöht wurde. Kohlenoxyd unter Druck drängt die thermische Zersetzung des Eisenpentacarbonyls zurück. Diese Zersetzung ist demnach als wesentlich für die Doppelbindungsisomerisierung durch Eisenpentacarbonyl anzusehen. Diese bereits von ASINGER und BERG festgestellte Tatsache ließ sich in der vorliegenden Arbeit auch bei den Versuchen unter Normaldruck erneut erhärten.

n-Undecen-(1) ergab mit 5 Mol-% Eisenpentacarbonyl bei 190° in Abwesenheit von Kohlenoxyd bei Normaldruck bereits nach 10 Min. eine fast vollständige Isomerisierung bis zum thermodynamischen Gleichgewicht der n-Undecen-Isomeren ohne wesentliche Polymerisation, aber unter weitgehender Zersetzung des Eisenpentacarbonyls. Bei 100° war 1 Stde. zur Erzielung einer etwa 25-proz. Isomeri-

25) Mh. Chem. 82, 785 [1952].

26) BADISCHE ANILIN- & SODAFABRIK A. G. (Erf. O. BERG und Miterfinder) Dtsch. Bundes-Pat. 869 206, C. 1953, 7401; vgl. auch HENKEL & CIE. G. m. b. H. (B. BLASER und W. STEIN), Engl. Pat. 674 884, C. A. 46, 10648 [1952]; T. HASHIMOTO und H. SHIINA, Youkagaku 8, 259 [1959]; 9, 79, 376 [1960].

Tab. 6. Isomerisierungsversuche mit Eisencarbonyl und Radikalen *)

| Ver- such Nr. | Katalysator | n-Unde- cen- Ansatz (Nr. aus Tab. 2) | Unde- cen- Temp. (°C) | Zeit Stdn. | % Gehalt der Undecenfraktion an n-Unde- cen- (-1) (-2) (-3) (-4) (-5) | | | |
|---------------------|-------------------------------------|--|--------------------------------|---------------|--|------|------|------|
| | | | | | (-1) | (-1) | (-2) | (-3) |
| 6/1 | Fe(CO) ₅ | - (1) | 3 | 20 | 65 | 92.0 | 5.2 | 1.5 |
| 2 | Fe(CO) ₅ | - (1) | 3 | 100 | 1 | 70.9 | 16.4 | 3.8 |
| 3 | Fe(CO) ₅ | - (1) | 2 | 190 | 0.17 | 1.9 | 29.9 | 26.3 |
| 4 | Fe(CO) ₅ | - (1) | 2 | 190 | 0.17 | 3.1 | 25.8 | 24.6 |
| 5 | Fe(CO) ₅ **) | - (1) | 2 | 190 | 0.17 | 2.1 | 28.6 | 25.0 |
| 6 | Fe(CO) ₅ **) | - (1) | 3 | 190 | 0.17 | 2.9 | 28.6 | 25.8 |
| 7 | Fe(CO) ₅ | - (5) | 1 | 190 | 0.17 | 2.7 | 14.3 | 13.1 |
| 8 | Fe(CO) ₅ | - (5) | 2 | 190 | 0.25 | 3.2 | 20.7 | 19.6 |
| 9 | Fe(CO) ₅ | - (5) | 2 | 190 | 0.5 | 2.2 | 20.2 | 18.1 |
| 10 | Fe(CO) ₅ 3 × | - (5) | 2 | 190 | 3 × 0.25 | 1.8 | 25.9 | 22.5 |
| 11 | Fe(CO) ₅ + UV 360 W ***) | - (1) | 3 | 50 | 5 | 50.5 | 20.3 | 14.2 |
| 12 | Fe(CO) ₅ + UV 360 W ***) | - (1) | 4 | 25 | 5 | 70.7 | 13.3 | 8.2 |
| 13 | Fe(CO) ₅ + UV 460 W ***) | - (1) | 3 | 25 | 5 | 8.2 | 35.4 | 27.1 |
| 14 | H ₂ Fe(CO) ₄ | - (1) | 4 | 0-20 | 4 | 81.3 | 12.5 | 2.9 |
| 15 | NaHFe(CO) ₄ | - (1) | 4 | 15 | 24 | 58.2 | 36.4 | 2.8 |
| 16 | UV 360 W ***) | - (1) | 2 | 50 | 0.5 | 91.7 | 5.3 | 2.7 |
| 17 | UV 360 W ***) | - (1) | 2 | 50 | 5 | 92.9 | 4.9 | 1.1 |
| 18 | Dibenzoylperoxyd | - (1) | 3 | 190 | 5 | 94.9 | 3.6 | 0.6 |
| 19 | Triphenylmethyl | - (1) | 3 | 80 | 5 | 93.3 | 4.7 | 1.1 |

*) Katalysator: 5 Mol-% (6/9 und 6/14 10 Mol-%, 6/15 50 Mol-%).

**) Ansätze 6/5 und 6/6 wurden vor dem Erhitzen mit UV-Licht bestrahlt.

***) Die Wattzahlen beziehen sich auf die Gesamtleistungsaufnahmen der Lampen.

sierung des n-Undecen-(1) zu innenständigen Isomeren erforderlich, während bei Raumtemperatur, bei der im Dunkeln keine Zersetzung des Eisenpentacarbonyls erfolgt, auch nach 65 Stdn. praktisch keine Doppelbindungsverschiebung stattgefunden hatte.

Bedeutend herabsetzen lässt sich die Zersetzungstemperatur des Eisenpentacarbonyls durch Anwendung von ultraviolettem Licht. Bei Verwendung normaler Glasgefäße und Bestrahlung mit einer UV-Lampe von 360 Watt aus 10 cm Entfernung trat nach 5 Stdn. mit Eisenpentacarbonyl bei 50° eine etwa 50-proz. und bei 25° eine 25-proz. Isomerisierung des n-Undecens-(1) ein. Mit einer UV-Lampe von 460 Watt betrug bei 25° nach 5 Stdn. der Isomerisierungsgrad bereits 90%, wobei sich schon fast das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hatte. In allen Fällen kam es zu einer weitgehenden Zersetzung des Eisenpentacarbonyls unter Ausfallen fester höherer Eisencarbyole. Diese verhinderten bereits nach kurzer Zeit ein tieferes Eindringen des ultravioletten Lichtes und damit eine schnellere und weitgehendere Isomerisierung des Olefins, wie sie bei der rein thermischen Zersetzung des Eisenpentacarbonyls eintrat. n-Undecen-(5) erwies sich, wie bei der Isomerisierung mit aktiviertem Natriummetall, beständiger bezüglich der Doppelbindungsverschiebung als das n-Undecen-(1). Bei thermischer Behandlung mit Eisenpentacarbonyl bei 190° lag nach 10 Min. noch etwa die Hälfte, nach 30 Min. noch etwa ein Drittel des n-Undecen-(5) unverändert vor. Erst nach dreimaliger Behandlung mit Eisenpentacarbonyl bei 190° und einer Reaktionsdauer von je 15 Min. hatte sich auch vom n-Undecen-(5) ausgehend praktisch das thermodynamische Gleichgewicht der Bindungsisomeren eingestellt.

Unter der Einwirkung des UV-Lichtes bzw. durch die thermische Behandlung zerfällt das Eisenpentacarbonyl möglicherweise über radikalische Stufen in koordinativ ungesättigte Zwischenverbindungen, die mit dem Olefin π -Komplexe zu bilden vermögen. Die Doppelbindungsisomerisierung erfolgt dann durch Lösung und Rekombination dieser π -Komplexe über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

Versuche mit Radikalbildnern allein wie UV-Licht, Dibenzoylperoxyd sowie mit Triphenylmethylradikalen führten zu praktisch keiner Doppelbindungsverschiebung beim n-Undecen-(1).

Eisencarbonylwasserstoff kann ebenfalls bindungsisomerisierend wirken, wie bereits STERNBERG und Mitarbb.²⁷⁾ anhand von n-Hexen-(1) als Beispiel nachgewiesen haben. Beim n-Undecen-(1) trat nach unseren Versuchen mit Eisencarbonylwasserstoff bei 0–20° in 4 Stdn. eine knapp 20-proz., mit dem Natriumsalz des Eisencarbonylwasserstoffs bei 15° in 24 Stdn. eine etwa 40-proz. Isomerisierung zu Isomeren mit innenständiger Doppelbindung, vornehmlich zum n-Undecen-(2), ein. Die Ergebnisse der Versuche enthält Tab. 6.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Die gaschromatographischen Aufnahmen sowie die Elementaranalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Fr. Dr. ELISABETH BENDEL angefertigt.

²⁷⁾ H. W. STERNBERG, R. MARKBY und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 78, 5704 [1956]; 79, 6116 [1957]. H. W. STERNBERG und I. WENDER, International Conference on Coordination Chemistry London 1959, Reprinted 35–55.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für die Unterstützung, die die Durchführung eines Teils dieser Arbeit ermöglichte.

Dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN VON NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir für die Finanzierung der gesamten Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

n-Undecen-(1): Innerhalb von 3—5 Stdn. werden auf 60 g (2.5 g-Atome) mit 1 ccm Äthylbromid aktivierte Magnesiumspäne 327 g (2.5 Mol) *1-Chlor-n-octan* in 1200 ccm absol. Diäthyläther eingetropft. Nach weiterem 5 stdg. Kochen unter Rühren und Rückfluß wird die Grignard-Lösung vom Überschüss. Magnesium dekantiert. Unter Außenkühlung und kräftigem Rühren lässt man 266 g (2.2 Mol) frisch dest. *Allylbromid* in 800 ccm absol. Diäthyläther innerhalb von 2 Stdn. zutropfen. Die entstehende Suspension wird nach weiteren 1- bis 2 stdg. Kochen unter Rühren und Rückfluß abgekühlt und unter Rühren auf 1—2 kg fein zerstoßenes Eis gegossen. Nach Trennen der Phasen, Ausäthern, Waschen und Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat liefert eine 2malige Rektifikation über eine wirksame Füllkörperkolonne unter Einhaltung eines hohen Rücklaufverhältnisses das reine *n-Undecen-(1)*. Die 1. Rektifikation erfolgt am besten i. Vak. der Wasserstrahlpumpe, die 2. unter Normaldruck. Die Reinausb. beträgt im Mittel 60%; Sdp.₁₃ 74.5—76.0°, Sdp.₇₅₅ 191.5—192.5°, n_D^{20} 1.4262, Jodzahl nach Wijs 164 (ber. 164.5), Chlorgehalt unter 0.1%, Reinheit bezüglich des Kohlenstoffgerüstes nach Gaschromatogramm über 99%, Gehalt an Bindungsisomeren vgl. Tab. 2.

n-Undecanol-(6): *1-Chlor-n-pentan* wurde in Analogie zu einer Vorschrift von W. GERRARD²⁸⁾ durch Umsetzung von *n-Pentanol-(1)* mit *Thionylchlorid* in Pyridin erhalten, Aus. im Mittel 30%; Sdp.₇₃₆ 107.0—107.7°, n_D^{20} 1.4128—9. 118 g (1.1 Mol) *1-Chlor-n-pentan* in 600 ccm absol. Diäthyläther wurden durch Zutropfen auf 29 g (1.2 g-Atome) Magnesiumspäne nach GRIGNARD umgesetzt. 101 g (1.0 Mol) *n-Capronaldehyd* in 200 ccm absol. Diäthyläther wurden zugetropft, die Suspension durch Aufgießen auf 250 g Eis zersetzt und das ausgefallene Magnesiumhydroxyd in 200 ccm verd. Salzsäure gelöst. Nach Trennen der Phasen, Ausäthern, Waschen und Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde über eine 60-cm-Vakuummantelkolonne mit Glaswendelfüllung zunächst bei Normaldruck, dann i. Vak. der Wasserstrahlpumpe rektifiziert. Ausb. an reinem *n-Undecanol-(6)* 117 g (68% d. Th.); Sdp.₁₂ 112.5—112.8° (Lit.²⁹⁾: Sdp.₁₂ 111°, n_D^{25} 1.4345 (Lit.³⁰⁾: n_D^{25} 1.4352 Schmp. 24.8—25.8° (Lit.³¹⁾: 24.5—25.5°, Reinheit nach Gaschromatogramm über 99%.

3,5-Dinitrobenzoat: Schmp. 48°.

C₁₈H₂₆N₂O₆ Ber. C 79.00 H 7.16 N 7.64 O 26.20
Gef. C 79.07 H 7.43 N 7.78 O 26.22

n-Undecen-(5): Zu 333 g (1.1 Mol) *Stearoylchlorid* wurden bei 100° innerhalb von 30 Min. 205 g (1.2 Mol) *n-Undecanol-(6)* eingetropft, wobei Chlorwasserstoff entwich. Nach dem Zutropfen wurde unter weiterem Rühren 3 Stdn. auf 120° erhitzt, dann auf 80° abgekühlt und zur Zerstörung von eventuell noch vorhandenem Stearoylchlorid mit 5 ccm Methanol versetzt. Der erhaltene Stearinsäure-undecyl-(6)-ester wurde unter Einleiten von Reinststickstoff langsam erhitzt, um den restlichen Chlorwasserstoff vollständig zu vertreiben. Die

²⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1939, 99.

²⁹⁾ K. HESS und R. BAPPERT, Liebigs Ann. Chem. 441, 150 [1925].

³⁰⁾ CARBIDE AND CARBON CHEMICALS CORP., (übertr. v. J. N. WICKERT und B. T. FREURE) Engl. Pat. 461662 v. 18. 3. 1937, C. 1937 II, 2434.

³¹⁾ F. L. BREUSCH und F. BAYKUT, Chem. Ber. 88, 916 [1955].

Esterspaltung begann bei 290° Innentemperatur und war bei 320° beendet. Als Rückstand hinterblieb Stearinsäure. Scharfe Rektifikation des Destillats über eine 60-cm-Vakuummantelkolonne mit Glaswendelfüllkörpern ergab 125 g *n*-Undecen-(5) (74% d. Th.); Sdp.₇₂₄ 190.5 bis 191.5°, n_D^{20} 1.4293, (Lit.³²): Sdp.₇₅₀ 191.2°, n_D^{20} 1.4295), Jodzahl nach Wijs 162 (ber. 164.5), Chlorgehalt 0.00%, Reinheit bezüglich des Kohlenstoffgerüstes nach Gaschromatogramm 99.2%, Gehalt an Bindungsisomeren vgl. Tab. 2.

Analyse der n-Undecen-Isomerengemische: 2 g einer *n*-Undecen-Probe werden, in 25 ccm n-Hexan gelöst, bei -15° in einer Kühlzelle mit Glasfritte mit einem Ozon/Sauerstoff-Gemisch aus einem Ozongenerator begast. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs beträgt etwa 25 l/Stde., der Ozongehalt 4 Vol.-%. Nach etwa 15 Min. (Blaufärbung einer angesäuerten Kaliumjodid/Stärke-Lösung) wird der Gasstrom abgestellt. Die erhaltene Ozonidlösung wird zu einer 90° heißen Suspension von 15 g Silberoxyd in 70 ccm 10-proz. Natronlauge innerhalb von 10 Min. unter Röhren eingetropft, wobei sich im Kolben ein Silber-Spiegel abscheidet und das Hexan abdampft. Nach weiterem 3 stdg. Röhren auf kochendem Wasserbad kühlte man den Kolbeninhalt auf 50° ab, lässt unter Röhren innerhalb von 5 Min. 43 ccm 65-proz. Salpetersäure eintropfen und kühlte auf Raumtemperatur ab. Silberoxyd und abgeschiedenes Silber haben sich aufgelöst, die entstandenen wasserunlöslichen Carbonsäuren in fester oder flüssiger Form oben abgeschieden. Durch 5maliges Ausschütteln mit je 30 ccm n-Pentan werden die Carbonsäuren extrahiert und das Pentan durch langsame Destillation aus einem Claisen-Kolben mit einer Heizbadtemperatur von maximal 45° zum größten Teil zurückgewonnen. Als Destillationsrückstand hinterblieb das noch mit Pentan verdünnte Carbonsäuregemisch. Aus der angefallenen salpetersauren Silbernitratlösung wird nach Filtration und Ausschütteln mit Petroläther das Silberoxyd mit verd. Natronlauge wieder ausgefällt und über Nacht bei 50° getrocknet. Zur Abtrennung des als Nebenprodukt der Ozonolyse in einer Menge von etwa 5% anfallenden peroxydischen Neutralöls werden die Rohcarbonsäuren (der Destillationsrückstand) in 100 ccm einer 4-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methanol/Wasser (1:1) aufgelöst und die Lösung mit einem Gemisch von 20 ccm Benzol und 50 ccm Petroläther (40-60°) und noch zweimal mit je 50 ccm Petroläther (40 bis 60°) ausgeschüttelt. Die vereinigten Petroläther/Benzol-Phasen werden dreimal mit je 15 ccm der 4-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methanol/Wasser (1:1) ausgeschüttelt und die vereinigten 45 ccm währ.-methanolischer Salzlösung der Carbonsäuren vereinigt. Nach Ansäuern mit einigen ccm 65-proz. Salpetersäure werden die ausgespaltenen Carbonsäuren fünfmal mit je 30 ccm n-Pentan ausgeschüttelt. Dieser Pentanlösung der vom Neutralöl befreiten Carbonsäuren, durch das Ausschütteln aus währ.-methanolischer Lösung gleichzeitig die für eine schnelle Veresterung notwendigen katalyt. Mengen Methanol enthaltend³³), lässt man eine aus etwa 3 g Nitrosomethylharnstoff frisch bereitete Lösung von *Diazomethan* in n-Pentan zutropfen, bis eine bleibende, deutliche Gelbfärbung das Ende der Veresterung anzeigen. Nach 12 stdg. Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das n-Pentan aus einem Claisen-Kolben bei maximal 45° Heizbadtemperatur langsam abdestilliert, bis als Rückstand etwa 2-3 ccm einer etwa 50-proz. Lösung der *Carbonsäure-methylester* in n-Pentan vorliegen, die man gaschromatographisch analysiert.

Die Trennung der Ester geschah in einem Beckman-Gaschromatographen GC-2 mit einer 1.83 m langen Apiezon L-Kolonne bei 160°, Einlaßheizung etwa 190°, Vordruck 30 psi Wasserstoff, Einspritzmenge 0.05 ccm. Die Retentionszeiten unter diesen Bedingungen sind in Tab. 1 angegeben. Die Auszählung der Integratorimpulse unter den Peakflächen des Capron-, Önanth-, Capryl-, Pelargon- und Caprinsäure-methylesters ergibt die Gewichts-%

³²) K. N. CAMPBELL und M. J. O'CONNOR, J. Amer. chem. Soc. 61, 2897 [1939].

³³) H. SCHLENK und JOANNE L. GELLERMAN, Analytic. Chem. 32, 1412 [1960].

der betreffenden Ester mit den aufgrund der Testgemische ermittelten Ungenauigkeiten (vgl. Tab. 1). Die Umrechnung in Mol-% liefert den Gehalt der Undecenprobe an n-Undecen-(1) (Caprinsäure-methylester), n-Undecen-(2) (Pelargonsäure-methylester), n-Undecen-(3) (Caprylsäure-methylester), n-Undecen-(4) (Önanthsäure-methylester) und n-Undecen-(5) (Capronsäure-methylester). Die Integratorimpulse für n-Pentan, Propionsäure-methylester (aus n-Undecen-(3)), Buttersäure-methylester (aus n-Undecen-(4)) und Valeriansäure-methylester (aus n-Undecen-(5)) gehen nicht in die Berechnung ein. Die Darstellung der Ester-Testsubstanzen geschah durch Veresterung der gereinigten handelsüblichen Carbonsäuren mit Methanol und Schwefelsäure.

Überozonisation einer n-Undecen-(1)-Probe: 3.0 g n-Undecen-(1), gelöst in 35 ccm n-Pentan, wurden bei -15° solange mit einem Ozon/Sauerstoff-Gemisch (25 l/Stde.; 4 Vol-% Ozon) begast, bis nach ca. 15 Min. durch die Blaufärbung einer angesäuerten Kaliumjodid/Stärke-Lösung quantitativer Umsatz des n-Undecens angezeigt wurde. Dann wurde die Ozonidlösung noch eine Stde. lang mit dem Ozon/Sauerstoff-Gemisch begast und wie beschrieben aufgearbeitet.

Versuche zur Ozonisierung von n-Undecen-(1) bei 0° und -60° : Je 3.0 g n-Undecen-(1) wurden in 35 ccm n-Pentan gelöst und mit einem Ozon/Sauerstoff-Gemisch (25 l/Stde.; 4 Vol-% Ozon) solange begast, bis der Ozondurchbruch sich an der Blaufärbung einer vorgelegten Kaliumjodid/Stärke-Lösung bemerkbar machte. Es wurde in der beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Isomerisierungsversuche mit aktivierten Alkalimetallen (vgl. Tab. 3): 4.5 g n-Undecen-(1) wurden mit jeweils 0.29 g Lithium, 1.0 g Natrium bzw. 1.7 g Kalium bei Rückflußtemperatur intensiv gerührt, so daß das flüssige Metall zu feinen Kugelchen zerstäubte. Infolge des nur wenig unterhalb des Siedepunktes von n-Undecen liegenden Schmelzpunktes von Lithium gelang hierbei die Suspendierung nur unvollkommen. Die Zusatzmenge des Aryl- bzw. Alkylhalogenids betrug jeweils 0.0036 Mol, so daß in der Mischung 38 Mol-% n-Undecen, 57 g-Atom-% Alkalimetall und 5 Mol-% Aktivator vorlagen. Nach Beendigung des Versuchs wurde vom Metall und entstandenem Alkalihalogenid abfiltriert und das gelb oder orange gefärbte Filtrat destilliert. Als Destillationsrückstände hinterblieben jeweils etwa 5% (bez. auf eingesetztes Undecen) orange oder braun gefärbtes Öl.

Isomerisierungsversuche mit Phenyllithium (vgl. Tab. 3): Phenyllithium wurde durch Umsetzung von Brombenzol mit metallischem Lithium in absol. Diäthyläther unter Stickstoff dargestellt³⁴⁾. Der Gehalt der filtrierten Lösung betrug nach Säuretitration 0.7 Mol Phenyllithium/l. Die Isomerisierungsversuche erfolgten in Argonatmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluß. Beim Versuch 3/5 ohne Lösungsmittel wurde die farblose Suspension von 5 Mol-% Phenyllithium in n-Undecen-(1) nach Abdestillieren des Äthers unter Rückfluß gekocht und das n-Undecen anschließend abdestilliert. Beim Versuch 3/6 im homogenen System wurden 3.0 g n-Undecen-(1) mit 5 Mol-% Phenyllithium in 20 ccm absol. Diäthyläther bei 36° unter Rückfluß erwärmt, das Phenyllithium anschließend mit Wasser zersetzt und die organische Phase nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat destilliert.

Isomerisierungsversuch mit Butyllithium (vgl. Tab. 3): Dargestellt haben wir das Butyllithium durch Umsetzung von Lithium mit aus n-Butanol und konz. Bromwasserstoffsäure bereitetem 1-Brom-n-butanol in absol. Diäthyläther unter Argon³⁵⁾.

³⁴⁾ H. GILMAN, Org. Reaktions 8, 286 [1954].

³⁵⁾ H. GILMAN, J. A. BEEL, C. G. BRANNEN, M. W. BULLOCK, G. E. DUNN und L. S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1499 [1949].

Die durch Glaswolle filtrierte Lösung von etwa 0.05 Mol Butyllithium in 30 ccm absol. Diäthyläther wurde mit 0.05 Mol (7.7 g) *n*-Undecen-(1) gemischt und die Lösung unter Argon stehengelassen. Nach 24 Stdn. wurde das Butyllithium durch Eingießen in Eiswasser zersetzt, die organische Phase gewaschen, getrocknet und destilliert.

Isomerisierungsversuch mit Phenylnatrium (vgl. Tab. 3): Die Darstellung des *Phenylnatriums* erfolgte in Anlehnung an eine Vorschrift von GILMAN und Mitarbb.³⁶⁾. Eine Mischung von 10 ccm 33-proz. staubförmiger Natriumdispersion in Xylol mit etwa 3 g (0.13 g-Atomen) *Natrium*, 30 ccm absol. Toluol und 5.5 g (0.05 Mol) getrocknetem *Chlorbenzol* wurde bei Raumtemperatur unter Einleiten von kohlendioxyd- und sauerstofffreiem Argon gerührt. Nach 10 Min. setzte die Reaktion ein unter Ansteigen der Temperatur auf 35–40°; weitere Erwärmung wurde durch Kühlung verhindert. Nach 30 Min. fiel die Temperatur, und nach 1 Stde. war die Reaktion praktisch beendet. Es wurden 7.7 g (0.05 Mol) *n*-Undecen-(1) zugesetzt und die Mischung 1 Stde. bei 50° in Argonatmosphäre gerührt. Portionsweises Aufgießen auf Kohlendioxydschnee spätere Zugabe von Wasser und Ansäuern lieferte 5.7 g (0.047 Mol) *Benzoësäure* (93% d. Th.). Die orangebraune flüssige organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Alkalialkoholate: Zur Darstellung der Alkalialkoholate lösten wir das betreffende *Alkalimetall* in einem großen Überschuß des betreffenden wasserfreien *Alkohols*. Der alkoholischen Lösung oder Suspension wurde ein 5-Mol-% Alkoholat entsprechender Anteil entnommen, mit der *n*-Undecenprobe gemischt und mit Ausnahme des *n*-Octanols der überschüss. Alkohol abdestilliert. — Entsprechend wurde das Calcium-*n*-butylat dargestellt, wobei zur Auflösung des Calciums 12stdg. Kochen unter Rückfluß erforderlich war.

Aluminiumalkoholate: *Aluminiumtriisopropylat* und *Aluminium-tri-sek.-butylat* wurden freundlicherweise von der Firma Rheinpreußen GmbH Homberg zur Verfügung gestellt.

Boralkoholate (Borsäureester): Die Borsäureester bereiteten wir durch Umsetzung von aus *Orthoborsäure* und *Acetanhydrid* erhaltenem *Bortriacetat* mit der äquiv. Menge des betreffenden *Alkohols*³⁷⁾.

*Borsäure-tri-*n*-propylester*: Ausb. 22%; Sdp.₁₃ 74–84°, n_D^{20} 1.3954 (Lit.³⁸⁾; Sdp.₁₂ 68.5–69°, n_D^{20} 1.3948.

*Borsäure-tri-*n*-butylester*: Ausb. 40%; Sdp.₁₃ 109–114°, n_D^{20} 1.4094 (Lit.: Sdp.₁₅ 114 bis 115°³⁸⁾, n_D^{20} 1.4089³⁹⁾).

Borsäure-triisobutylester: Ausb. 38%; Sdp.₁₉ 105–110°, n_D^{20} 1.4033 (Lit.³⁹⁾; Sdp.₇₆₀ 211.5 bis 213.0, n_D^{20} 1.4029).

Borsäure-tri-sek.-butylester: Ausb. 32%; Sdp.₁₉ 88–95°, n_D^{20} 1.3972 (Lit.³⁹⁾; Sdp.₇₆₀ 195.4 bis 195.8, n_D^{20} 1.3960).

*Borsäure-tri-*n*-amylester*: Ausb. 48%; Sdp.₁₆ 146–151°, n_D^{20} 1.4190 (Lit.: Sdp.₁₆ 146 bis 148³⁸⁾, n_D 1.4197³⁹⁾).

Die angegebenen Brechungsindizes sind Näherungswerte, da die Ester durch die Luftfeuchtigkeit rasch hydrolyseren.

Titanalkoholate: *Titantetraäthylat* gewannen wir durch Umsetzung von *Titantetrachlorid* mit *Natriumäthylat* in absol. Äthanol⁴⁰⁾; Ausb. 10% d.Th., Sdp.₁₃ 154–154.5° (Lit.⁴¹⁾; Sdp.₇₆₀ 236°.

³⁶⁾ H. GILMAN, H. A. PACEVITZ und O. BAINE, J. Amer. chem. Soc. 62, 1514 [1960].

³⁷⁾ A. PICTET und A. GELEZNOFF, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2219 [1903].

³⁸⁾ P. M. CHRISTOPHER, J. chem. Engng. Data 5, 568 [1960].

³⁹⁾ A. SCALTERGOOD, W. H. MILLER und J. GAMMON JR., J. Amer. chem. Soc. 67, 2150 [1945].

⁴⁰⁾ F. BISCHOFF und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 46, 256 [1924]; J. A. JENNINGS, W. WARD-LAW und A. J. R. WAY, J. chem. Soc. [London] 1936, 637.

⁴¹⁾ N. W. CULLINANE, S. J. CHORD, G. F. PRICE, B. B. MILWORD und G. LANGLOIS, J. appl. Chem. 1, 400 [1951].

Titanetetrabutylat wurde freundlicherweise von der Firma Anderson Chemical Corp. USA zur Verfügung gestellt.

Isomerisierungsversuche mit Alkoholaten (vgl. Tab. 4): 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit jeweils 5 Mol-% des betreffenden *Alkoholats* 5 Stdn. bei 190° gekocht. Bei den Alkalialkoholaten und beim Calcium-*n*-butylat ergab sich eine milchige Suspension, mit den Aluminium-, Bor- und Titanalkoholaten war die Mischung homogen, ebenso bei dem Versuch mit 50 Mol-% Kalium-tert.-butylat in tert.-Butanol bei 80° und den Octylaten in 1.5 ccm *n*-Octanol-(1). Nach Beendigung des Versuchs wurde das Undecen abdestilliert. Als Destillationsrückstand hinterblieb meist gelb verfärbtes Alkoholat. Mit Aluminiumtriisopropylat wurde in entsprechender Weise auch *n*-*Undecen*-(5) behandelt. Ein Ansatz mit 25 Mol-% einer 20-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Äthylenglykol wurde im zweiphasigen System bei 180° gekocht.

Isomerisierungsversuche mit wäbr. Säuren (vgl. Tab. 5): *n*-*Undecen*-(1) wurde mit jeweils 10 bzw. 5 Mol-% der betreffenden wäbr. Säure bei Raumtemperatur geschüttelt, die Säure anschließend mit Natriumcarbonat neutralisiert, das Undecen mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Dieselben Säuren wurden mit *n*-*Undecen*-(1) und *Aceton* als Lösungsvermittler eingesetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Säure mit Natriumcarbonat neutralisiert, das Undecen mit Wasser ausgefällt, wie üblich gewaschen, getrocknet und destilliert. Die Ansatzmengen betrugen: (5/4) 3.0 g *n*-*Undecen*-(1), 0.1 g 40-proz. Flußsäure, 4.0 ccm Aceton; (5/5) 3.0 g *n*-*Undecen*-(1), 0.36 ccm 44-proz. Fluorborsäure, 10.0 ccm Aceton; (5/6) 3.0 g *n*-*Undecen*-(1), 0.085 ccm 70-proz. Perchlorsäure, 6.0 ccm Aceton.

70-proz. Perchlorsäure wurde auch zusammen mit Eisessig als Homogenisierungsmittel bei 100° eingesetzt; Ansätze: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1), 0.17 ccm 70-proz. Perchlorsäure (10 Mol-%), 10 ccm Eisessig. Die Mischung war bei Raumtemperatur zweiphasig und wurde bei 100° homogen. Nach 5- und 0.5 stdg. Erwärmen trat beim Abkühlen keine Phasentrennung mehr auf, wohl aber nach 5 minütigem Erwärmen (5/7). Es wurde mit Wasser ausgefällt, mit Natriumcarbonat neutralisiert, gewaschen, getrocknet und destilliert. Die beiden ersten Ansätze enthielten nach Sdp., Jod- und Verseifungszahl nur noch wenig Undecen, aber viel durch Addition von Essigsäure an Undecen entstandene Essigsäure-undecylester. Durch Ozonolyse untersucht wurde nur die Undecenfraktion des 3. Ansatzes (5 Min. Erwärmen).

Isomerisierungsversuche mit wasserfreien Säuren (vgl. Tab. 5) 5/8: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 10 Mol-% konz. *Schwefelsäure* bei -40° verrührt, wobei Gelbfärbung und Trübung eintrat. Nach 2 Stdn. erfolgte Neutralisation durch Einfüßenlassen in überschüss. Natriumcarbonatlösung. Nach Zusatz von Methanol als Emulsionsbrecher für die kapillaraktive Undecylsulfatlösung wurde das nicht umgesetzte Undecen mit *n*-Hexan ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und destilliert.

5/9: In 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden 5 Mol-% *p*-*Toluolsulfonsäure* in der Wärme gelöst und die Mischung 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Destillation ergab 20% des eingesetzten Undecens als Destillat, 80% in Form eines schwarzen Öls und einer kohligen Festsubstanz als Rückstand.

5/10: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 5 Mol-% 97-98-proz. *Benzolsulfonsäure* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das System blieb zweiphasig. Die Destillation lieferte 80% Undecen und 20% öligen Rückstand.

5/11: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 10 Mol-% *1-Chlor-n-octan* und Siedesteinen 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei durch Dehydrochlorierung *Chlorwasserstoff* entstand. Die Destillation ergab 50% Undecen und 50% öligen Rückstand.

5/12: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 0.29 g (10 Mol-%) *1-Chlor-n-octan* 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde ohne vorherige Abtrennung des Chloroctans ozonisiert und wie üblich aufgearbeitet.

5/13: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 0.29 g (0.174 ccm. 10 Mol-%) 70-proz. *Perchlorsäure* und der zur Bindung des Wassers notwendigen Menge *Acetanhydrid* 0.5 Stdn. bei 100° geschüttelt, die Säure dann mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die organische Phase gewaschen, getrocknet und destilliert.

5/14: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 0.201 g (5 Mol-%) *Silberperchlorat* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei weitgehende Zersetzung des Salzes unter teilweiser Silberabscheidung und Schwarzfärbung der Mischung eintrat. Bei der Destillation hinterblieben feste schwarze silber- und kohlenstoffhaltige Zersetzungsprodukte und etwas Öl als Rückstand.

Isomerisierungsversuche mit wasserfreien Halogeniden (vgl. Tab. 5)

5/15, 5/16: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 0.13 g (5 Mol-%) wasserfreiem, sublimiertem *Aluminiumchlorid* in 33 ccm wasserfreiem *Tetrachlorkohlenstoff* unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht und die tiefrote Lösung nach Beendigung des Versuchs durch Schütteln mit überschüss. 20-proz. Natronlauge binnnen 1 Sek. zersetzt. Die nun gelb gefärbte organische Phase wurde gewaschen, getrocknet und destilliert. Bei einer Erhitzungsdauer von 5 Stdn. war das Undecen vollständig polymerisiert; nach 0.5 stdg. Kochen ergab die Destillation 50% des eingesetzten Undecens als Destillat, 50% als öligen Rückstand.

5/17: Ein entsprechender Ansatz mit 20 ccm wasserfreiem *Nitromethan* als Lösungsmittel wurde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht. Beim Abkühlen der Lösung auf 10° schied sich die Hälfte des eingesetzten Undecens oben ab. Nach Abtrennen, Waschen mit 10-proz. Natronlauge und Wasser und Trocknen ergab die Destillation neben Undecen 20% öligen Rückstand.

5/18, 5/19: Bei Raumtemperatur wurde durch 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) ein langsamer Strom von *Borfluorid* geleitet. Anschließend wurde mit Stickstoff das gelöste Borfluorid vertrieben und destilliert. Nach 1.5 stdg. Einleiten von Borfluorid war alles Undecen polymerisiert. Nach 5 minütigem Durchleiten ergab die Destillation neben Undecen 30% öligen Rückstand.

5/20: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 0.125 ccm (5 Mol-%) *Borfluorid-ätherat* im zweiphasigen System unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. auf 120° erwärmt. Die Destillation der Undecenphase ergab 15% öligen Rückstand.

5/21: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 0.125 ccm *Borfluorid-ätherat* (5 Mol-%) und 3.0 ccm absol. *Diäthyläther* als Lösungsvermittler 3 Stdn. unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht (Temp. 65°), die Probe anschließend mit Natriumcarbonatlösung zersetzt, gewaschen, getrocknet und destilliert.

5/22: 3.0 g *n*-*Undecen*-(1) wurden mit 5 Mol-% *Borfluorid-diessigsäure*, erhalten durch Einleiten der ber. Menge Borfluorid in Eisessig und anschließende Destillation (Sdp.₁₅ 64 bis 66°)⁴²⁾, 1 Stde. bei 25° geschüttelt, anschließend mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert.

5/23: 1.0 g *Magnesiumspäne* (0.04 g-Atome) wurde in 50 ccm absol. *Diäthyläther* unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durch Reaktion mit der äquiv. Menge *Brom* (6.4 g) in das *Magnesiumbromid-trätherat* übergeführt.

Dem zweiphasigen System wurde im Molverhältnis 1:1 *n*-*Undecen*-(1) (6.0 g) zugesetzt und die Mischung bei Raumtemperatur 48 Stdn. stehengelassen. Das Undecen wurde durch Destillation zurückgehalten.

⁴²⁾ J. W. KROEGER, F. J. SOWA und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **59**, 967 [1937].

5/24: Um eine homogene Magnesiumbromidlösung zu erhalten, wurden 0.04 Mol *Magnesiumbromid-triätherat* mit *1,4-Dioxan* zum Magnesiumbromid-bis-dioxanat umgesetzt und das erhaltene weiße Kristallisat in 50 ccm siedendem *n-Propanol* gelöst. Mit dieser Lösung wurde *n-Undecen-(1)* im Molverhältnis 1:1 (6 g) gemischt, 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Temp. 98°), anschließend *n-Propanol* abdestilliert, vom ausgefallenen Magnesiumbromid abfiltriert und das Undecen destilliert.

5/25: 1.42 g *Methyljodid* (0.01 Mol) wurden in Diäthyläther grignardiert und der Diäthyläther nach Zugabe von 14 ccm absol. *Diisoamyläther* abdestilliert. Mit 20 Mol-% des dargestellten Grignard-Reagenzien wurden 6.0 g *n-Undecen-(1)* (0.04 Mol) in Argonatmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. auf 120° erwärmt. Anschließend wurde mit Wasser zersetzt, gewaschen, getrocknet und destilliert.

Isomerisierungsversuche mit Eisenpentacarbonyl (vgl. Tab. 6): 3.0 g *n-Undecen-(1)* bzw. *n-Undecen-(5)* wurden mit jeweils 0.19 g (5 Mol-%) *Eisenpentacarbonyl* in einem kleinen Rundkolben mit Rückflußkühler und Eintauchthermometer erwärmt. Nach den bei 190° durchgeführten Versuchen wurde das Undecen anschließend abdestilliert, wobei die Zeit für die Destillation zur Versuchszeit gerechnet wurde. Die Ansätze bei anderen Temperaturen (6/1, 6/11, 6/12, 6/13) wurden ohne Entfernung des Eisenpentacarbonyls ozonisiert, da in Gegenwart des letzteren bei der Destillation unter Normaldruck eine starke Bindungs-isomerisierung eintritt. Die Anwesenheit von Eisenpentacarbonyl stört bei der Ozonisierung nicht. Bei 190° trat Zersetzung des Eisencarbonyls unter Bildung eines Eisenspiegels ein, bei 100° nach einiger Zeit eine teilweise Zersetzung unter Ausfallen eines rotbraunen Niederschlages. Die Versuche unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht nahmen wir in einem Reaktionsrohr aus Normalglas mit Kühlschlaufe und eintauchendem Thermometer unter Einleiten von sauerstofffreiem Stickstoff oder Argon vor. Die Leistung der verwendeten UV-Lampe konnte auf 360 Watt und 460 Watt eingestellt werden*). Der Abstand des Reaktionsrohres vom Quarzrohr der UV-Lampe betrug 10 cm. Nach etwa 30 Min. begannen bei allen Versuchen schwarzbraune höhere Eisencarbonyle auszufallen, die schließlich ein tieferes Eindringen des UV-Lichtes in die Mischung verhinderten.

Isomerisierungsversuch mit Eisencarbonylwasserstoff (vgl. Tab. 6) Versuch 6/14: 0.38 g (0.27 ccm) *Eisenpentacarbonyl* wurden bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre durch mehrstdg. Schütteln in 40 ccm 10-proz. *Natronlauge* gelöst, die orangefarbene Lösung (10 Mol-%) mit 3 g *n-Undecen-(1)* (90 Mol-%) überschichtet und im Argonstrom bei 0° tropfenweise mit 40 ccm eisgekühlter 15-proz. Schwefelsäure angesäuert. Die in der wässr. Phase austretende blutrote Farbe ging allmählich in die Undecenphase über. Innerhalb 1 Stde. wurde die Temperatur auf 20° erhöht und der Ansatz 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Die Farbe der organischen Phase wechselte allmählich von Tiefrot nach Dunkelgrün. Die abstreichenenden Gase wiesen den ekelregenden Geruch des Eisencarbonylwasserstoffs auf. Die organische Phase wurde anschließend abgetrennt, mit wenig Wasser dreimal gewaschen, getrocknet und ohne vorherige Destillation ozoniert.

Isomerisierungsversuch mit dem Mononatriumsalz des Eisencarbonylwasserstoffs (vgl. Tab. 6) Versuch 6/15: 2.8 ccm *Eisenpentacarbonyl* wurden in Argonatmosphäre durch kurzes Schütteln in 12 ccm Methanol gelöst und nach Zufüßenlassen von 6 ccm 50-proz. *Natronlauge* einige Min. geschüttelt⁴³⁾. Nach Zugabe einer Lösung von 3.0 g *n-Undecen-(1)* in 12 ccm Methanol und 24 ccm Isopropylalkohol und kurzem Durchschütteln wurde der Ansatz (äquimolare Mengen des *n-Undecens-(1)* und des Natriumsalzes des Eisencarbonylwasser-

* Die Wattzahlen beziehen sich auf die Gesamtleistungsaufnahme der Lampe.

⁴³⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparat. anorgan. Chemie, S. 1343, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

stoff) 24 Stdn. bei 15° unter Argon stehengelassen, dann das Undecen mit 60 ccm Wasser ausgefällt. Bei Luftzutritt färbt sich die vordem hellbraune Lösung unter Ausscheiden von Triisendodecacarbonyl intensiv dunkelrotbraun. Nach Abnutschen und Trennen der Phasen wurde das Undecen ohne vorherige Destillation ozonisiert.

Isomerisierungsversuch mit Dibenzoylperoxyd (vgl. Tab. 6) Versuch 6/18: 93-proz. *Dibenzoylperoxyd* mit 25% Wasser wurde in Chloroform gelöst, mit Methanol ausgefällt und getrocknet. 0.246 g (5 Mol-%) dieses Produktes wurden bei 50—70° in 3 g *n-Undecen-(1)* gelöst und 5 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Beendigung des Versuches hinterblieb bei der Destillation ein öliger Rückstand, der etwa 28% (bez. auf eingesetztes *n-Undecen-(1)*) ausmachte.

Isomerisierungsversuch mit Triphenylmethyl (vgl. Tab. 6) Versuch 6/19: Die Lösung von 1.4 g *Triphenylmethylchlorid* in 60 ccm trockenem Benzol wurde 5 Min. kräftig mit 3.5 g Zinkstaub geschüttelt, wodurch sich die goldgelbe Triphenylmethylradikal-Lösung bildete⁴⁴⁾. 3.0 g *n-Undecen-(1)* wurden mit dieser Lösung unter Rückfluß gekocht. Das Radikal wurde anschließend durch Schütteln mit Luft in das Bis-triphenylmethyl-peroxyd umgewandelt, das nach Einengen der Lösung in einer Menge von 0.5 g (23% d. Th.) ausfiel. Durch Destillation des gelben Filtrats wurden schließlich 2.5 g *n-Undecen* erhalten.

⁴⁴⁾ L. GATTERMANN und H. WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 320, Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin 1948.