

# Olefinsynthesen in der C<sub>6</sub>- bis C<sub>11</sub>-Reihe.

Von

H. Seifert.\*

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. August 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Okt. 1947.)

In einer von *L. Ebert* angeregten Untersuchungsreihe über die Mischbarkeitsverhältnisse von Olefinen mit Anilin, Chlorex usw. in Abhängigkeit von Kettenlänge, Kettenverzweigung und Lage der Doppelbindung erwies es sich als notwendig, die Möglichkeiten der Synthese von Olefinen eindeutig bestimmter Struktur und weitestgehender Reinheit kritisch zu untersuchen.

Die einfachsten Darstellungsweisen für Olefine: *Dehydratisierung* von *Alkoholen* und *Halogenwasserstoffabspaltung* aus Alkylhalogeniden, haben zwar den Vorteil leicht zugänglicher Ausgangsmaterialien und guter Ausbeuten für sich, führen aber fast nie, auch bei primärer Stellung der funktionellen Gruppe, wo dies eigentlich zunächst zu erwarten wäre, zu einheitlichen Reaktionsprodukten, eine Tatsache, auf die bereits *Brooks* und *Humphrey*<sup>1</sup> gelegentlich einer Diskussion über die Synthese von  $\alpha$ -Olefinen hingewiesen haben.

Die Ursache für dieses Verhalten liegt darin, daß gerade die Olefine mit normaler Kette und endständiger Doppelbindung die thermodynamisch instabilste Form der möglichen Isomeren darstellen, wie dies sowohl aus den Werten der freien Enthalpie wie auch aus den Hydrierungswärmen nach *Kistiakowsky*<sup>2</sup> hervorgeht. Die Reaktionsbedingungen bei der Dehydratisierung und der Halogenwasserstoffabspaltung: starke Säuren oder Basen, Katalysatoren bei hohen Temperaturen, ermöglichen

\* Auszug aus der Dissertation *H. Seifert*, Universität Wien 1946. Die Versuche wurden während des Studienverbotes 1941 bis 1945 von *H. Seifert* in der Vorstandsstelle des I. Chem. Univ.-Lab. durchgeführt, unter teilweiser Unterstützung durch die Ruhrchemie A.-G., der auch hier der schuldige Dank ausgesprochen sei. — *L. Ebert*.

<sup>1</sup> J. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918).

<sup>2</sup> *Kistiakowsky, Vaughn, Delliver und Gresham*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 831 (1937).

nun auch meist Umlagerungen in Richtung auf das Gleichgewicht zu, die besonders bei höheren C-Zahlen sehr weit gehen können.

Bei der *katalytischen Dehydratisierung* — wegen des leicht erreichbaren Ausgangsmaterials und auch wegen technischer Interessen eingehend bearbeitet — zeigte sich bald, daß die Wahl des Katalysators von hervorragender Bedeutung für die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist. So begünstigen saure Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Phosphorpentoxid und Siliziumdioxid, besonders bei hohen Temperaturen, die Einstellung des Gleichgewichts (*Gillet*,<sup>3</sup> *Withmore*<sup>4</sup>), aber auch schon Spuren saurer Verunreinigungen, entweder von der Darstellung des Katalysators her vorhanden, oder bei längerem Gebrauch auf dem Katalysator entstanden, können weitgehende Isomerisierung des Reaktionsproduktes verursachen, wie die Arbeiten von *Matignon*, *Moureau* und *Dodet*<sup>5</sup> und *Pines*<sup>6</sup> zeigen.

Diese Tatsachen lassen es verständlich erscheinen, wenn mit gleichen Katalysatoren von verschiedenen Autoren stark divergierende Resultate erzielt wurden (vgl. für das häufig verwendete Aluminiumoxyd die Zusammenstellung von *Matignon* und Mitarb.<sup>5</sup>). Ohne Zweifel gelingt es einigen Autoren, sei es durch besondere Sorgfalt bei der Darstellung von neutralen Katalysatoren wie *Pines*<sup>6, 7</sup> und *Petrow*<sup>8</sup> im Falle des Aluminiumoxyds, sei es durch äußerst kurze Berührungszeiten (*Suida*<sup>9</sup>) oder durch Wahl von Katalysatoren, wie Kupfersulfat (*Tuot*<sup>10</sup>), die schon bei relativ tiefen Temperaturen ansprechen (200° C), oder auch durch Überführen der Alkohole in ihre Acetate und deren rein thermische Zersetzung (*Wibaut* und *Pelt*<sup>11</sup>), weitgehend reine Produkte zu erhalten. Methoden aber, die die Verwendung von Säuren oder hohen Temperaturen notwendig machen, werden immer die Gefahr einer teilweisen Isomerisierung beinhalten.

Die Methode der *Halogenwasserstoffabspaltung* ist wesentlich weniger intensiv bearbeitet worden. Während die Verwendung starker Basen und hoher Temperaturen eine Umlagerung begünstigt, dürften die Arbeitsweisen *Asingers*,<sup>12</sup> der *Silbersalze hoher Fettsäuren* verwendet, und *Chablays*,<sup>13</sup> der mit *Natriumamid* in fl. NH<sub>3</sub> arbeitet, recht gute Resultate

<sup>3</sup> Bull. Soc. chim. Belgique **29**, 192 (1920).

<sup>4</sup> J. Amer. chem. Soc. **56**, 1395 (1934).

<sup>5</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 156, 973 (1933); Bull. Soc. chim. France (5) **2**, 1181, 1196 (1935).

<sup>6</sup> J. Amer. chem. Soc. **55**, 3892 (1933).

<sup>7</sup> *Pines, Ipatieff* und *Shade*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2696 (1934).

<sup>8</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1 (1935).

<sup>9</sup> *Suida* und *Drahwzahl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 991 (1942).

<sup>10</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 1231 (1933); **211**, 561, 586 (1940).

<sup>11</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 55 (1941).

<sup>12</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 616 (1942).

<sup>13</sup> Ann. chim. phys. (9) **1**, 483 (1914).

geben. Das gleiche gilt für die Zersetzung der quartären Ammoniumbasen, allerdings ist die Arbeitsweise recht umständlich und die Ausbeuten sind gering.<sup>14</sup>

Noch zweifelhafter muß der Wert der Dehydratisierung oder Halogenwasserstoffabspaltung als Darstellungsmethode reiner Olefine erscheinen, wenn man sich die Anschauung von *Goldwasser* und *Taylor*<sup>15</sup> zu eigen macht, derzufolge bereits die Abspaltung, über einen intermediären Dreierring, zu mehreren *Primärprodukten* führen kann.

Daher erscheinen Methoden, die durch *milde Reaktionsbedingungen* bei der Einführung der Doppelbindung eine Umlagerung von vornherein weitgehend vermeiden, von größtem Interesse. Von solchen Methoden sind vor allen drei zu erwähnen: die *Allylbromidmethode*, die *Boardsche β-Bromäthermethode* und die *Halbhydrierung* der entsprechenden *Acetylene*.

Von diesen Darstellungsweisen hat die *Allylbromidmethode* die häufigste Anwendung gefunden.<sup>16–27</sup> In einer Stufe führt sie mit guten Ausbeuten durch Einwirkung von Allylbromid auf die Grignardverbindung eines Alkylbromids zu dem zu erwartenden Olefin. Allerdings ist diese Methode fast ausschließlich auf die Synthese von Olefinen mit *endständiger* Doppelbindung beschränkt, da die Verwendung höherer ungesättigter Bromide infolge der Allylumlagerung stets zu einem Gemisch von Isomeren führt (*Henne, Chanan* und *Turk*<sup>28</sup>); eine Ausnahme bilden nur Verbindungen wie 4-Brompenten-2, bei denen die mögliche Umlagerung eine identische Verbindung ergibt (*Mulliken* und *Mitarb.*<sup>24</sup>).

Die Verlässlichkeit der Allylbromidmethode ist in letzter Zeit von *Asinger*<sup>12</sup> angezweifelt worden, der bei einem von ihm auf diese Weise dargestellten Olefin eine Verunreinigung mit 5 bis 7% an  $\beta$ -Isomerem feststellte. Bereits *Suida*<sup>9</sup> wies darauf hin, daß für dieses Resultat wahrscheinlich die Analysenmethode *Asingers* (Ozonolyse und anschließende

<sup>14</sup> *v. Braun*, Liebigs Ann. Chem. **22**, 382 (1911).

<sup>15</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 1759 (1939).

<sup>16</sup> *Tiffenau*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 481 (1904).

<sup>17</sup> *v. Braun*, *Deutsch* und *Schmatloch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1254 (1912).

<sup>18</sup> *Ressegueier*, Bull. Soc. chim. France (4) **15**, 182 (1914).

<sup>19</sup> *Kirrmann*, Bull. Soc. chim. France (4) **39**, 988 (1926).

<sup>20</sup> *Hyman* und *Wagner*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4345 (1930).

<sup>21</sup> *Wilkinson*, J. chem. Soc. London **1931**, 3057.

<sup>22</sup> *Withmore*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3429 (1933).

<sup>23</sup> *Waterman* und *de Kok*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 725 (1934).

<sup>24</sup> *Mulliken*, *Wakeman* und *Gerry*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1605 (1935).

<sup>25</sup> *Kistiakowsky*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 139 (1936).

<sup>26</sup> *Kozacik* und *Reid*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2436 (1938).

<sup>27</sup> *Schnidt*, *Schöller* und *Eberlein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1313 (1941).

<sup>28</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 2028 (1941).

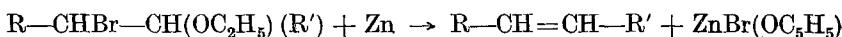
Oxydation zu Fettsäuren) verantwortlich zu machen sein dürfte, eine Annahme, die inzwischen durch die Arbeiten von *Rieche*, *Meister* und *Sauthoff*<sup>29</sup> sowie von *Stoll* und *Rouwé*<sup>30</sup> über die Ozonolyse von Äthylenbindungen durchaus an Gewicht gewonnen hat.<sup>30a</sup> Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sprechen für die Verlässlichkeit der Allylbromidmethode.

Ein wesentlich weiteres Anwendungsbereich zeigt die *Methode* nach *Boord*.<sup>31</sup> Bei dieser gelangt man, ausgehend von Acetaldehyd oder von höheren Aldehyden, entweder durch direkte Bromierung (in Alkohol) oder auf dem Umweg über den  $\alpha$ -Chloräther zu einem  $\alpha,\beta$ -Dibromäther:



In diesen Verbindungen ist das Brom in  $\alpha$ -Stellung besonders reaktionsfähig und kann mit Grignardreagens umgesetzt werden. Die so erhaltenen  $\beta$ -Bromäther: R—CHBr—CH(R')( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) sind im Gegensatz zu den Dibromäthern stabil und können durch Destillation gereinigt werden.

Die Doppelbindung wird dann in der letzten Stufe der Synthese unter milden Bedingungen, Destillation der alkoholischen Lösung des  $\beta$ -Bromäthers mit Zinkstaub, eingeführt:



Die Möglichkeiten der *Bordschen Methode* wurden noch vermehrt, als *Lauer* und *Spielmann*<sup>32</sup> fanden, daß  $\beta$ -Bromäther bei Erhitzen mit fester Kalilauge unter Bildung von ungesättigten Äthern Bromwasserstoff abspalten:



Durch neuerliche Bromierung erhält man wieder einen Dibromäther, der wie zuerst mit Grignardreagens umgesetzt wird. Die Leistungsfähigkeit der so erweiterten Methode wird dadurch am besten illustriert, daß *Boord* und Mitarb. 11 der 13 möglichen Hexene und 17 von 27 Heptenen synthetisieren konnten.

Die *Boordsche Methode* ist dahingehend beschränkt, daß in  $\alpha$ -Stellung verzweigte Aldehyde nur sehr geringe Ausbeuten an  $\beta$ -Bromäthern ergeben; auch erhält man bei Umsatz der Dibromäther mit grignardisierten tertiären Alkylbromiden nicht die gewünschten  $\beta$ -Bromäther.

<sup>29</sup> Liebigs Ann. Chem. 553, 187 (1942).

<sup>30</sup> Helv. chim. Acta 27, 950 (1944).

<sup>30a</sup> Siehe auch: *Ziegler* und *Hechelhammer*, Z. angew. Chem. A 59, 22 (1947).

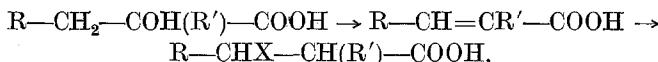
<sup>31</sup> *Boord* und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 55, 3293 (1933); 54, 751 (1932); 53, 1505 (1931).

<sup>32</sup> J. Amer. chem. Soc. 53, 1533 (1931).

Die *Halbhydrierung* von *Acetylenen* wurde in einzelnen Fällen bereits von *Bourguel*<sup>33</sup> mit kolloidalem Palladium und von *v. Risseghem*<sup>34</sup> mit Raneynickel für die Gewinnung von Olefinen angewandt; diese Methode gewann aber erst einen weiteren Anwendungsbereich, als durch die Arbeiten von *Hennion* und Mitarb.<sup>35</sup> die Darstellungsweise für disubstituierte Acetylene wesentlich vereinfacht wurde. Diese Methode, die dann von *Campbell* und *Eby*<sup>36</sup> und von *Henne* und *Greenley*<sup>37</sup> weitgehend ausgebaut wurde, besitzt den Vorteil, daß man es durch die Wahl der Reduktionsbedingungen in der Hand hat, jeweils entweder die *cis*- oder die *trans*-Form des entsprechenden Olefins in hoher Reinheit zu erhalten. So bekommt man mit Natrium in flüssigem Ammoniak Olefine der *trans*-Konfiguration. Olefine werden unter diesen Reaktionsbedingungen nicht weiter reduziert, die Produkte sind daher weitgehend frei von den entsprechenden Paraffinen und Acetylenen, und diese Reduktionsweise wird daher auch bei der Darstellung der  $\alpha$ -Olefine angewandt. Bei der Synthese der *cis*-Isomeren mit Raney-Nickel ist man allerdings darauf angewiesen, die Hydrierung im richtigen Augenblick zu unterbrechen, und die nicht zu vermeidende Verunreinigung mit nicht hydrierter und völlig hydrierter Substanz macht stets eine sehr sorgfältige Fraktionierung des Produktes notwendig. *Paul* und *Hilly*<sup>38</sup> fanden zwar im Raney-Eisen einen Hydrierungskatalysator, der zu *cis*-Isomeren führt und dabei Olefine nicht weiter reduziert, dafür aber die Verwendung von Überdruck und erhöhter Temperatur erfordert.

Die Beschränkungen dieser Darstellungsweise für Olefine liegen in der Synthese der Acetylene. Sekundäre und tertiäre Alkylbromide reagieren mit Natriumacetylid nur unter Bromwasserstoffabspaltung und auch Alkylbromide mit Verzweigung in  $\beta$ -Stellung (z. B. Isobutylbromid) geben keine Ausbeuten.

Für die Darstellung von Olefinen mit nicht endständiger Doppelbindung hat auch noch die sogenannte *Ungesättigte-Säuren*-Methode eine gewisse Bedeutung erlangt. Durch Dehydratisierung von in  $\alpha$ -Stellung verzweigten  $\alpha$ -Oxysäuren und folgender Halogenwasserstoffanlagerung kommt man zu  $\beta$ -Halogencarbonsäuren:



diese gehen, in Sodalösung eingetragen, schon bei Zimmertemperatur unter Decarboxylierung in die entsprechenden Olefine über (*Lucas* und

<sup>33</sup> Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1475 (1927).

<sup>34</sup> Bull. Soc. chim. Belg. **47**, 261 (1938).

<sup>35</sup> J. org. chem. **2**, 1 (1938); Proc. Indiana Acad. Sci. **1938**, 116; J. Amer. chem. Soc. **59**, 310 (1937).

<sup>36</sup> J. Amer. chem. Soc. **63**, 216, 2683 (1941).

<sup>37</sup> J. Amer. chem. Soc. **65**, 2020 (1943).

<sup>38</sup> Bull. Soc. chim. France (5) **6**, 218 (1939).

Mitarb.,<sup>39</sup> Lauer und Stodola<sup>40</sup>). Bei geringer Kettenlänge lassen sich die ungesättigten Säuren sogar durch Destillation in die geometrischen Isomeren spalten, die dann zu den entsprechenden cis- und trans-Olefinen weiterverarbeitet werden können.

$\alpha$ -Olefine lassen sich nach der Ungesättigte-Säuren Methode nicht darstellen, da die Zersetzung der entsprechenden unverzweigten  $\beta$ -halogenierten Carbonsäuren wesentlich radikalerer Reaktionsbedingungen bedarf, welche von Umlagerung begleitet wären.

Eine interessante Synthesemöglichkeit für Olefine wurde noch von Fischer und Stoffers<sup>41</sup> in der Einwirkung von einem Mol Kohlenmonoxyd auf zwei Mol grignardisiertes Alkylhalogenid beschrieben. Naturgemäß ist diese Darstellungsweise auf die Synthese von Olefinen mit ungerader Kohlenstoffzahl und zentraler Lage der Doppelbindung beschränkt. Außerdem geben sekundäre Alkylhalogenide nur geringe und tertiäre gar keine Ausbeuten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 13 Olefinsynthesen durchgeführt; die erhaltenen Olefine wurden einer sehr eingehenden Reinheitsprüfung, unter besonderer Berücksichtigung der Möglichkeit einer Verunreinigung mit Isomeren, unterzogen. Für die Darstellungen wurde jeweils eine der drei am aussichtsreichsten erscheinenden Methoden: Halbreduktion der Acetylene, Allylbromidmethode und Boordsche  $\beta$ -Bromäthermethode, herangezogen. Die Wahl der Methode im Einzelfall war teils durch die Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien, teils durch die Eigentümlichkeiten der Darstellungsweisen bedingt. Die Anwendung dieser drei Methoden innerhalb einer Arbeit bietet eine gute Möglichkeit, deren Leistungsfähigkeit miteinander zu vergleichen. Mit der Ausnahme von n-Octen-3<sup>42</sup> sind übrigens Darstellungen von Olefinen mit mehr als 7 C-Atomen nach der Boordschen Methode noch nicht in der Literatur beschrieben worden, sondern nur, wie wir dem Tabellenwerk Egloffs<sup>43</sup> entnehmen konnten, in unveröffentlichten Dissertationen der Ohio State University, von Mitarbeitern Boords.

### Experimenteller Teil.

#### I. Synthesen nach der Boordschen $\beta$ -Bromäthermethode.

Das Schema der in drei Stufen erfolgenden Darstellung wurde bereits gegeben. Nach dieser Methode wurden n-Hexen-1, -3, n-Octen-1, -2, -3 und 2-Methylhepten-3 synthetisiert. Ausgangsmaterialien für diese

<sup>39</sup> Young, Dillon und Lucas, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2529 (1929); Lucas und Prater, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1682 (1937).

<sup>40</sup> J. Amer. chem. Soc. **56**, 1216 (1934).

<sup>41</sup> Liebigs Ann. Chem. **500**, 253 (1933).

<sup>42</sup> Wibaut und Gitsels, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 947 (1940).

<sup>43</sup> Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, vol. I (1939).

Olefine waren, in der obigen Reihenfolge: Paracetaldehyd und n-Butylbromid, letzteres aus n-Butanol mit einer Ausbeute von 91% dargestellt,<sup>44</sup> wobei die Hauptfraktion, 750 g, bei Destillation in einer *Widmer-Schenk*-Kolonne mit 18 cm Spirallänge bei 100 bis 100,5° überging (bei allen im folgenden angegebenen Destillationen handelt es sich, wenn keine andere Angabe erfolgt, um diese Kolonne); n-Butyraldehyd, ein „*Heyl*“-Präparat, Sdp. 74,2 bis 74,4°, und Äthylbromid, ein „*Schering-Kahlbaum reinst*“-Präparat; Paracetaldehyd und n-Hexylbromid, ein „*Schering-Kahlbaum reinst*“-Präparat, 700 g gingen bei 154,2 bis 155,2° über; n-Heptaldehyd, ein „*I. G.*“-Produkt, Sdp. 39 bis 40° (9 Torr), und Methylbromid, ein „*Merck reinst*“-Präparat; n-Butyraldehyd und n-Butylbromid, beide wie oben; n-Valeraldehydd äthylacetal, auf dessen Synthese später noch eingegangen werden wird, und n-Propylbromid, ein „*Heyl*“-Präparat, Sdp. 70,5 bis 71°; iso-Valeraldehyd, ein „*I. G.*“-Produkt, Sdp. 91 bis 91,5°,  $D_8^{20}$  0,7979, und n-Propylbromid, wie oben.

Die unsymmetrischen Olefine können stets aus zweierlei Paaren von Ausgangsmaterialien synthetisiert werden. Die Auswahl wurde so getroffen, daß keine der Beschränkungen der Methode berührt wurde. Die Synthese von 2-Methylhepten-3 aus n-Valeraldehyd und Isopropylbromid hätte beispielsweise dank der Verwendung eines sekundären Bromids nur eine geringe Ausbeute erwarten lassen. In allen anderen Fällen wurde ein möglichst niederer Aldehyd gewählt, da sich hohe Aldehyde schlechter durch Destillation reinigen lassen wie hohe Alkylbromide, außerdem erhält man auf diese Weise auch tiefer siedende Dibromäther. Im Falle des n-Octen-2 wurde deshalb Heptaldehyd verwendet, weil es trotz vieler Bemühung nicht gelang, einen einwandfreien n-Amylalkohol im Handel aufzutreiben. Aus dem gleichen Grunde mußte auch bei n-Octen-4 der Valeraldehyd synthetisiert werden. In diesem Fall ist ja nur die eine Kombination von Ausgangsstoffen möglich.

*n-Valeraldehyddiäthylacetal*. Für diese Synthese wurde zunächst die Methode von *Stephen*<sup>45</sup> herangezogen. Wie aber schon *Williams*<sup>46</sup> feststellen konnte, gibt diese Darstellungsweise auf aliphatischem Gebiet keineswegs so gute Resultate wie bei aromatischen Aldehyden. In unserem Fall gelang es nicht, über eine Ausbeute von 17% herauszukommen, und auch dieses Resultat konnte nur nach einer zeitraubenden und umständlichen Arbeitsweise erzielt werden. Die Darstellung erfolgte deshalb dann mittels Orthoameisensäureäthylester.<sup>47</sup> Auch hier konnten erst

<sup>44</sup> Org. Synth. Coll. Vol. I, 26.

<sup>45</sup> *Stephen*, J. chem. Soc. London **1925**, 1874; *Fulton* und *Robinson*, J. chem. Soc. London **1939**, 201.

<sup>46</sup> J. Amer. chem. Soc. **61**, 2248 (1939).

<sup>47</sup> *Bodroux*, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 585 (1904); *Tschitschibabin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904); Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 239 (1928); *Wood* und *Comeley*, J. Soc. chem. Ind. **42**, 429 (1923).

nach einer Reihe von Versuchen Reaktionsbedingungen gefunden werden, welche befriedigende und reproduzierbare Ausbeuten ergaben. Die Schwierigkeit der Synthese liegt in der Gefahr des Umsatzes einer zweiten Äthoxygruppe mit dem Grignardreagens.

In einem mit KPG-Rührer, Rückflußkühler (mit CaCl<sub>2</sub>-Rohr) und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 1,08 Mol Orthoameisensäureester am Wasserbad erwärmt und unter Rühren eine aus 0,92 Mol n-Butylbromid (Herkunft wie oben) und 1 g-Atom Mg in 600 ccm Äther auf die übliche Weise dargestellte und von nicht umgesetztem Mg dekantierte Grignardreagenslösung innerhalb von 200 Minuten zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch im Sieden gehalten wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde dann, nach Entfernung des Wasserbades, noch weitergerührt, bis sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, und mit Eis zersetzt. Ohne anzusäuern — um das Produkt einheitlich als Acetal zu erhalten und nicht umgesetzten Orthoester zurückgewinnen zu können — wurde die Ätherschicht abgetrennt und der restliche Mg-Hydroxydbrei einige Male mit Äther gut durchgearbeitet, die vereinigten Ätherauszüge mit CaCl<sub>2</sub> getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 10 Torr gingen dabei die folgenden Fraktionen über:

bis 43°	5 g	
„ 50°	31,5 „	(0,21 Mol) Orthoester = 20%
„ 54°	16 „	Zwischenfraktion
„ 57°	83,5 „	(0,52 Mol) Acetal = 48%

Die Ausbeute erhöhte sich noch durch die Aufarbeitung der aus Orthoester und Acetal bestehenden Zwischenfraktionen, die für mehrere Ansätze gemeinsam erfolgte.

I. Stufe: *Dibromäther*. Während *Boord* im allgemeinen den Dibromäther über die Zwischenstufe des  $\alpha$ -Chloräthers, durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoholische Lösung des Aldehyds und anschließende Bromierung, darstellt, fanden wir, wie auch *Wibaut*<sup>42</sup> bei der Darstellung von n-Octen-3 feststellte, daß die direkte Bromierung sowohl schneller als auch in mindestens so guten Ausbeuten zum Ziel führte, zumindest bei Aldehyden mit gerader Kette. Bei verzweigten Aldehyden scheint die *Boordsche* Arbeitsweise wesentlich günstiger zu sein.

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Becherglas, das in ein Kühlbad (Methanol-Trockeneis) gesetzt war, wurden 4 Mol Aldehyd in 4,4 Mol abs. Alkohol gelöst und auf 0° gekühlt. Durch den Tropftrichter wurden dann unter Rühren 8,12 g-Atom im Verlaufe von 2 Stunden zugetropft. Durch entsprechende Kühlung wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches möglichst auf 0° gehalten. Bei gelegentlichen Temperaturanstiegen wurde die Zugabe von Brom so lange unterbrochen, bis sich der Kolbeninhalt wieder abgekühlt hatte. Bei höheren Aldehyden bildeten sich manchmal fest an den Wandungen haftende kristalline Niederschläge, die die Kühlung erschwerten, sich aber im weiteren Verlauf der Reaktion wieder auflösten. Nach beendeter Bromzugabe wurde noch bis zur Erwärmung auf Zimmertemperatur weitergerührt. Das dann nur mehr schwach gelbliche Reaktionsgemisch trennte sich in zwei Schichten, von denen bei höheren

Aldehyden (Heptaldehyd) die obere, bei den anderen die untere den gewünschten Dibromäther darstellte. Dieser wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß der Dibromäther des Acetaldehyds noch recht wasserlöslich ist und daher, um Verluste zu vermeiden, nur mit geringen Wassermengen behandelt werden darf. Da die Dibromäther auch im Vakuum nur unter Zersetzung erscheinen destillierbar sind, wurde meist von dieser Operation Abstand genommen und nur ein eventueller Vorlauf im Vakuum abdestilliert. Nach dieser Vorschrift konnten Ansätze bis zu 8 Mol Aldehyd ohne Schwierigkeit verarbeitet werden. Versuche, die Reaktionszeit durch tiefere Reaktions temperatur oder intensivere Kühlung abzukürzen, führten stets zu geringeren Ausbeuten, einmal sogar zu einem explosionsartigen Überkochen des Kolben inhalts. Auch ein Ansatz mit einem 50%igen Bromüberschüß führte zu einer schlechteren Ausbeute.

Im Falle der Synthese von n-Octen-4 erwies es sich als unnötig, das Acetal zum Aldehyd zu verseifen. Die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der  $\alpha$ -Chloräther aus Aldehyd, Alkohol und HCl-Gas machen ja die Bildung eines Acetals als Zwischenprodukt wahrscheinlich; überdies konnten auch Reichert, Baily und Nieuwland<sup>48</sup> durch Bromierung eines Dimethylacetals zu dem entsprechenden  $\alpha,\beta$ -Dibromäther gelangen. Erwartungsgemäß ließ sich das Acetal auch in unserem Fall direkt mit HCl-Gas in den  $\alpha$ -Chloräther überführen und ebenso gelangten wir durch Bromierung zu dem gewünschten  $\alpha,\beta$ -Dibromäther, wobei der letztere Weg eine um 20% bessere Ausbeute ergab. Die Durchführung der Bromierung, wie auch der Chlorierung, erfolgte analog der der Aldehyde, natürlich sinngemäß ohne Alkoholzusatz.

Die Dibromäther, die bei Destillation farblos übergehen, verfärben sich sehr rasch und besitzen einen scharfen Geruch.

Tabelle 1. Dibromäther.

Dibromäther	Siedepunkt	Torr	Ausbeute in %	
			mit	ohne
			Dest.	
1-Äthoxy-1,2-Dibromäthan .....	55—58	9	—	70
1-Äthoxy-1,2-Dibrombutan .....	78—81	9	52	61,5
1-Äthoxy-1,2-Dibrompentan .....	90	12	71	87
1-Äthoxy-1,2-Dibromheptan .....	—	—	—	79
4-Äthoxy-3,4-Dibrom-2-Methylbutan .....	80—85	10	44	50
1-Äthoxy-1,2-Dibrom-2-Methylpropan .....	70—75	11	24	—

II. Stufe:  $\beta$ -Bromäther. Das Grignardreagens wurde in der üblichen Weise aus 1,15 Mol Alkylbromid, 1,27 g-Atom Mg und 500 ccm Äther dargestellt. Für die Umsetzung mit dem Dibromäther muß die Lösung von nicht umgesetztem Mg befreit werden. Nach einigen Versuchen mit Abfiltrieren und

<sup>48</sup> J. Amer. chem. Soc. 45, 1552 (1923).

Abhebern mittels eines Rohres mit eingebauter Sinterplatte erwies es sich am günstigsten, die Grignardreagenzlösung einfach gut absitzen zu lassen, am besten über Nacht, und dann möglichst schnell zu dekantieren. Der Kolben mit der Grignardreagenzlösung wurde mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer versehen und durch Kühlung mit einem Methanol-Trockeneisbad die Temperatur der Lösung auf — 10° gebracht. Unter Rühren wurde dann 1 Mol Dibromäther, gelöst in einem gleichen Volumen Äther, im Verlaufe von 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunden zugetropft, wobei die Temperatur stets bei — 5 bis — 10° gehalten wurde. Zum Abschluß wurde noch etwa 3 Stunden bis zur Erwärmung auf Zimmertemperatur weitergeführt. Der Trockeneisverbrauch betrug 3 kg. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt, mit HCl angesäuert, die Ätherschicht abgetrennt, die wäßrige Schicht noch dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde dann zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert. Ein Versuch, die Reaktionszeit durch intensivere Kühlung (bei gleichbleibender Reaktionstemperatur) wesentlich zu verkürzen — es wurden dabei 2 Mol Dibromäther innerhalb einer halben Stunde zugesetzt —, ergab eine um 30% verringerte Ausbeute. Auch mit konzentrierteren Lösungen bekam man schlechtere Ausbeuten.

In zwei Fällen konnte nicht der gewünschte  $\beta$ -Bromäther erhalten werden. In dem einen Fall, der versuchten Synthese von 2-Methylhepten-2, kam dieser Mißerfolg nicht unerwartet, da bereits *Boord* auf die Schwierigkeiten hingewiesen hat, welche sich bei der Verarbeitung von Aldehyden mit Verzweigung in  $\alpha$ -Stellung, in diesem speziellen Fall also iso-Butyraldehyd, ergeben. Zwar konnte *Boord* den entsprechenden  $\beta$ -Bromäther in geringer Ausbeute darstellen, bezeichnete aber selbst diesen als unrein und das gleiche gilt auch für das von ihm aus diesem  $\beta$ -Bromäther gewonnene 2-Methylpenten-2, wie man aus einem Vergleich der physikalischen Daten mit denen eines 1938 von einem Mitarbeiter *Boords* wahrscheinlich auf anderem Weg hergestellten Produktes schließen kann (*Egloff*<sup>43</sup>).

Unerwartet kam der Mißerfolg bei der Synthese von 2,5-Dimethylhexen-3. Ausgangsprodukt war dabei derselbe iso-Valeraldehyd, der für die Synthese von 2-Methylhepten-3 Verwendung gefunden hatte, nur daß bei der Darstellung des  $\beta$ -Bromäthers der Dibromäther statt mit normalem diesmal mit iso-Propylbromid umgesetzt wurde.

Das in dem für den  $\beta$ -Bromäther zu erwartenden Siedebereich mit geringer Ausbeute übergehende Produkt zeigte im Gegensatz zu den anderen  $\beta$ -Bromäthern, die sich ohne Gefahr durch Destillation reinigen lassen und einen angenehmen würzigen Geruch haben, starke Zersetzungerscheinungen, HBr-Entwicklung und starke Braunfärbung, so daß von einer weiteren Verarbeitung abgesehen wurde.

Da von *Boord* Veröffentlichungen nur bis zu den Heptenen vorliegen, konnte ein solcher Fall, Kombination eines in  $\beta$ -Stellung verzweigten

Aldehyds mit einem sekundären Alkylbromid, bei ihm noch nicht vorkommen. Vielleicht liegt hier eine neue allgemeine Beschränkung der  $\beta$ -Bromäthermethode vor.

Tabelle 2.  $\beta$ -Bromäther.

$\beta$ -Bromäther	Siedepunkt	Torr	% Ausbeute, berechnet auf	
			Dibrom- äther	Aldehyd
1-Brom-2-Äthoxyhexan . . . . .	77—81	10	35,3*	17,5*
3-Brom-4-Äthoxyhexan . . . . .	67—69	9	59	36,6
1-Brom-2-Äthoxyoctan . . . . .	104—106	8	70	49
3-Brom-4-Äthoxyoctan . . . . .	90—92,5	9	72,5	44,5
4-Brom-5-Äthoxyoctan . . . . .	92—95	11	55	48
3-Brom-2-Äthoxyoctan . . . . .	101—103	12	51	40,3
2-Methyl-3-Brom-4-Äthoxyheptan .	91—93	12	41	20,5
2-Methyl-2-Brom-3-Äthoxyheptan .	100—105	10	19,7	4,7

\* Die geringeren Ausbeuten sind durch versuchsweise abgeänderte Reaktionsbedingungen verursacht.

III. Stufe: *Einführung der Doppelbindung*. In Übereinstimmung mit den von *Wibaut*<sup>42</sup> bei der Synthese von n-Octen-3 gemachten Erfahrungen zeigte es sich bei dieser Arbeit im Falle des n-Octen-1, daß bei Befolgung der Vorschrift von *Boord*: mehrstündigtes Kochen des  $\beta$ -Bromäthers mit Zinkstaub in iso-Propylalkohol, nur eine sehr geringe Ausbeute an Olefin, dagegen reichlich höher siedende Anteile, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte, erhalten wurden. Im Falle der beiden Hexene hingegen konnte diese Methode mit gutem Erfolg angewandt werden. Bedenkt man, daß *Boord* nach seiner Methode bei den Heptenen noch Ausbeuten bis 88% erhält, so muß dieser Sprung in der Polymerisationsfähigkeit beim Übergang zu den Octenen bemerkenswert erscheinen, auch wenn man in Betracht zieht, daß ganz allgemein höhere Olefine leichter polymerisieren, wie beispielsweise aus der Arbeit von *Goldwasser* und *Taylor*<sup>15</sup> hervorgeht. Auf Grund dieser Erfahrungen bei n-Octen-1 und n-Octen-3 wurde dann die Einführung der Doppelbindung bei allen Octenen nach dem von *Wibaut* modifizierten Verfahren durchgeführt, bei welchem das gebildete Olefin laufend abdestilliert und so die Polymerisation hintangehalten wird.

In einem dreifach tubuliertem Kolben, versehen mit KPG-Rührer, Tropftrichter und absteigendem Kühler wurden zunächst 250 ccm Methanol (90%) und 80 g Zinkstaub so weit erhitzt, daß der Alkohol langsam in die Vorlage destillierte. Dann wurden 0,5 Mol  $\beta$ -Bromäther, jeweils in so viel Methanol (90%) gelöst, als notwendig war, das Flüssigkeitsniveau im Kolben auf gleicher Höhe zu halten, unter kräftigem Rühren mit einer Geschwindigkeit

von 50 g in der Stunde zugetropft. Das sich bildende Olefin ging in heterogener Destillation über. Weiterer  $\beta$ -Bromäther wurde dann in Chargen von 0,25 Mol zugetropft, nachdem jedesmal zuerst weitere 40 g Zinkstaub zugegeben worden waren. Dieses Vorgehen erwies sich als notwendig, da bei größeren Ansätzen das entstehende Zinksalz nicht umgesetztes Zink okkludierte. Nachdem der gesamte  $\beta$ -Bromäther zugesetzt worden war, wurde noch einmal eine Portion Zink eingetragen und so lange weiterdestilliert, bis das Destillat bei Verdünnen mit Wasser keinen nennenswerten olefinischen Anteil mehr abschied. Das gesamte Destillat wurde dann mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, zur rascheren Trennung der Schichten eventuell noch Ammonsulfat zugesetzt und die abgetrennte olefinische Schicht mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet.

Im Falle der beiden Hexene wurde die Vorschrift von *Boord* befolgt, wobei jeweils 0,5 Mol  $\beta$ -Bromäther mit 200 g Zinkstaub und 200 ccm iso-Propylalkohol 8 Stunden am Rückfluß gekocht wurden. Das gebildete Olefin wurde dann mit absteigendem Kühler so lange abdestilliert, bis die Übergangstemperatur auf den Siedepunkt des Alkohols gestiegen war. Kochen und Abdestillieren wurde mit dem gleichen Zeitabstand so lange wiederholt, bis das Destillat bei Verdünnen mit Wasser kein Olefin mehr abschied; im allgemeinen genügte eine zweimalige Wiederholung des Vorganges. Die vereinigten Destillate wurden mit der fünf-fachen Menge Wasser versetzt und das abgeschiedene Olefin wie oben weiterverarbeitet.

Die Rektifizierung der Roholefine erfolgte, wie auch im Falle der Endprodukte der anderen Olefinsynthesen, in einer *Jantzen*-Kolonne. Auf die genauen Versuchsbedingungen und den Verlauf der einzelnen Destillationen wird in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden. Für die Berechnung der Ausbeuten wurden jene Fraktionen herangezogen, die auf Grund ihrer physikalischen Daten als weitgehend rein anzusehen waren.

Tabelle 3. Olefinausbeuten nach der  
 $\beta$ -Bromäthermethode.

Olefin	Ausbeute in %, berechnet auf	
	$\beta$ -Bromäther	Aldehyd
n-Hexen-1 .....	20*	3,5*
n-Hexen-3 .....	54	19,8
n-Octen-1 .....	56	27,5
n-Octen-2 .....	63,2	25,5
n-Octen-3 .....	53**	23,5
n-Octen-4 .....	56	22,5
2-Methylhepten-3 .....	64	13

\* Die schlechte Ausbeute ist eine Folge von Verdunstungsverlusten bei der Fraktionierung. Rohausbeute betrug 70%.

\*\* Bei Zugrundelegen der physikalischen Daten des Produktes von *Wibaut* belaufen sich die Ausbeuten auf 70 bzw. 37% gegenüber 70 bzw. 19,9% bei *Wibaut*.

## II. Synthesen nach der Allylbromidmethode.

Eine Gefahr bei dieser sonst am raschesten zum Ziel führenden Methode liegt darin, daß bei ihr nicht umgesetzte Ausgangssubstanzen sowie Nebenprodukte, sowohl von der Darstellung des Grignardreagens wie auch von der Umsetzung mit Allylbromid, in das Endprodukt mitgeschleppt werden, und in manchen Fällen die Siedepunkte von Verunreinigung und Olefin so nahe beisammen liegen, daß eine befriedigende Trennung große Schwierigkeiten bietet. Aus solchen Überlegungen heraus wurde beispielsweise die Synthese von n-Hexen-1 nach der langwierigeren *Boardschen* Methode durchgeführt. Der Gefahr einer Verunreinigung des Endproduktes mit Bromiden versuchen manche Autoren durch Behandeln des Olefins mit Natrium oder Natriumalkoholat zu begegnen, ein Vorgang, welcher besonders bei höherer Temperatur infolge der leichten Isomerisierbarkeit der Olefine nicht unbedenklich erscheint. Das gleiche gilt auch für das Ansäuern der Lösung bei Zersetzung des Grignards. Solche Operationen wurden in dieser Arbeit vermieden.

Nach der Allylbromidmethode wurden n-Hepten-1, 6-Methylhepten-1, n-Nonen-1, n-Undecen-1 und n-Heneikosen-1 dargestellt, letzteres allerdings nur in Form eines Rohproduktes, von welchem keine physikalischen Daten gemessen wurden, da sich eine entsprechende Fraktionierung wegen des hohen Siedepunktes und der nahe stehenden Verunreinigungen nicht durchführen ließ. Die Ausgangsmaterialien für die nach der Allylbromidmethode hergestellten Olefine waren in der obigen Reihenfolge: n-Butylbromid, wie früher angegeben; iso-Amylbormid, aus iso-Amylalkohol hergestellt (Ausbeute 82,5%<sup>44</sup>). Letzterer wurde durch Fraktionierung von Fuselöl in einer Kolonne mit 50 theoretischen Böden gewonnen ( $n_D^{20}$  des Alkohols: 1,4068, des Bromids: 1,4417); n-Hexylbromid, wie früher angegeben; n-Octylbromid aus n-Octylalkohol („Heyl“) mit 85% Ausbeute (nach Org. Synth.), Sdp. 75 bis 76° (11 Torr); n-Octadecylbromid, Schmp. 28°. Das in allen Fällen Verwendung findende Allylbromid war ein „Merck reinst“-Präparat.

Das Grignardreagens wurde in der üblichen Weise aus 1,1 Mol Alkylbromid, 1,21 Mol Mg und 600 ccm Äther hergestellt. Zur Vermeidung von das Endprodukt verunreinigenden Nebenprodukten ist es in diesem Fall besonders wichtig, jede Feuchtigkeit auszuschließen, für einen gleichmäßigen Gang der Reaktion zu sorgen und am Ende durch Kochen am Rückfluß einen möglichst vollständigen Umsatz des Bromids sicherzustellen. Die Grignardreagenzlösung wurde dann von nicht umgesetztem Mg dekantiert, in einen Kolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler gebracht und unter Rühren 1 Mol Allylbromid, gelöst in 200 ccm Äther, innerhalb von 1½ Stunden zugetropft. Durch Kühlung mit fließendem Leitungswasser wurde die Reaktion so weit gemäßigt, daß sich im Kühler gerade noch etwas Äther kondensierte. Nach beendeter Reaktion wurde noch eine Stunde am

Rückfluß gekocht. Im Falle des n-Hepten-1 war das Zutropfen des Allylbromids bei einer Temperatur von — 10° durchgeführt worden. Bei dieser tiefen Temperatur erfolgte aber scheinbar fast gar kein Umsatz, denn als nach Zugabe des gesamten Allylbromids die Kühlung entfernt wurde und sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur erwärmte, setzte plötzlich eine äußerst stürmische Reaktion ein.

Das Reaktionsgemisch wurde, ohne anzusäuern, mit Eis zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßrige noch dreimal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherauszüge mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurden die Roholefine in der *Jantzen*-Kolonne fraktioniert, dabei n-Undecen-1 im Vakuum.

Im Falle des n-Heneikosens war schon bei der Darstellung des Grignardreagens der Einfluß der langen Kette durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar geworden, dementsprechend wurde auch der Umsatz mit Allylbromid unter Erwärmen am Wasserbad durchgeführt und nach beendeter Reaktion noch 10 Stunden unter Röhren am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen fiel das Reaktionsprodukt in glänzenden Kristallblättchen aus, welche beim Zersetzen mit Eis in der Ätherschicht suspendiert blieben. Bei dem hohen Siedepunkt dieses Olefins (Sdp.0,5 Torr. = 155°) mußte von einer Fraktionierung in der *Jantzen*-Kolonne Abstand genommen werden. Die Destillation in der kleineren Kolonne genügte nicht, um die bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit begünstigten Nebenprodukte hinreichend abzutrennen. Die reinste Fraktion hatte nach Umkristallisieren aus iso-Propylalkohol einen nicht sehr scharfen Schmelzpunkt von 35° (Schmidt<sup>27</sup>: 35,5°). In der Mikroschmelzpunktsapparatur erwies sich dieses Produkt als eindeutig unrein (Schmp. 32,5 bis 33°).

Tabelle 4. Olefinausbeuten  
nach der Allylbromid-  
methode.

n-Hepten-1 .....	21%*
6-Methylhepten-1 .....	39%
n-Nonen-1 .....	34%
n-Undecen-1 .....	38%
(n-Heneikosen-1).....	(26,5%)

\* Die schlechtere Ausbeute ist durch die niedrigere Reaktionstemperatur bedingt.

### III. Synthesen nach der Acetylenmethode.

Diese Darstellungsweise, die wie die *Boordsche* Methode ein allgemeines Anwendungsbereich besitzt, eignet sich besonders für die Darstellung von endständigen sowie von symmetrisch substituierten Äthylenen, da sich in diesen Fällen die Synthese der entsprechenden Acetylene besonders einfach gestaltet (*Hennion*<sup>35</sup>). Das ungewohnte Arbeiten mit flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium und die Handhabung der blauen Natriumlösung bietet natürlich im Anfang gewisse Schwierigkeiten. Die Acetylenmethode fand für die Darstellung von n-Octen-4 (trans) und n-Decen-5 (cis und trans) Verwendung. Ausgangsmaterialien waren dabei

n-Propylbromid und n-Butylbromid, die Herkunft beider Präparate wurde bereits weiter oben angegeben.

I. Stufe: *Disubstituiertes Acetylen*. Es wurde, mit kleinen Abweichungen, die Vorschrift von *Hennion* befolgt. Zunächst wurde eine Natriumamidlösung nach *Vaughn*<sup>49</sup> dargestellt, und zwar am günstigsten in einem Dewar-Kolben, da diese Lösung nicht sofort Verwendung findet. 2 g Na und 0,5 g Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden in 900 ccm flüssigem NH<sub>3</sub>, der einer auf den Kopf gestellten Stahlbombe entnommen worden war, gelöst und dann so lange ein Strom getrockneter Luft durchgeleitet, bis die blaue Farbe verschwunden war. Dann wurden 2 g-Atome Na, in kleine Stücke geschnitten, innerhalb einer halben Stunde unter ständigem Schütteln zugefügt. Die Reaktion ist beendet, wenn die blaue Farbe der Lösung einem durch das reduzierte Eisen bedingten schmutzigen Grau gewichen ist.

Die Darstellung der Natriumacetylidlösung erfolgte in einem mit Rührer und Gaseinleitrohr versehenen Kolben. Da im Laufe der Reaktion das Einleitrohr manchmal durch Hydroxydbildung verstopft wird, wählt man hiefür vorteilhaft ein gerades Glasrohr, um es leicht mit einem Glasstab reinigen zu können. In den Kolben wurde zunächst 1 Liter flüssiges NH<sub>3</sub> gebracht und ein kräftiger Acetylenstrom durchgeleitet, der einer Dissous-gasbombe entnommen, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konz. gewaschen und über Natronkalk getrocknet worden war. Nach Sättigung des Ammoniaks wurden, unter Beibehaltung eines mäßigen Acetylenstroms und unter Rühren, 1,6 g-Atom Na, in kleine Stücke geschnitten, langsam eingetragen, wobei eine Blaufärbung der ganzen Lösung nach Möglichkeit vermieden wurde. War eine solche dennoch eingetreten, so wurde mit der weiteren Zugabe von Natrium gewartet, bis sich die Lösung bei Einleiten eines kräftigen Acetylenstroms wieder entfärbt hatte, da die Löslichkeit des Acetylens in der blauen Natriumlösung wesentlich geringer ist, wodurch sich die Reaktion sehr verzögert. Je schneller aber die Acetyliddarstellung durchgeführt werden kann, desto geringer ist der Natriumoxyd- und Amidgehalt der Lösung und desto besser auch die Ausbeute an *substituiertem Acetylen*. Aus dem gleichen Grund ist ein starker Acetylenstrom (aus einer Bombe) von großer Bedeutung, da ein solcher die Temperatur des flüssigen NH<sub>3</sub> stark erniedrigt (Verdampfung), wodurch die Löslichkeit für Acetylen erhöht wird.

Nach beendigter Acetylidlbildung wurde die in Vorbereitung gehaltene Natriumamidlösung zugesogen und der Kolben mit Tropfrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler (am besten ein Dimrothkühler) versehen. Durch Zugabe von flüssigem NH<sub>3</sub> wurde der Inhalt des Kolbens auf 3 Liter gebracht und der Kühler mit flüssigem Ammoniak beschickt (dies wird am besten durch Hinaufdrücken mittels eines Gummiballons aus einer Spritzflasche bewerkstelligt). Innerhalb von 5 Stunden wurden dann 2,4 Mol Alkylbromid unter Röhren zugetropft, wobei eine zu heftige Reaktion, die stets von starker Schaumentwicklung begleitet war, möglichst vermieden wurde. Zur Vollständigung der Reaktion wurde noch 3 Stunden weitergerührt und dann, besonders im Anfang sehr langsam und vorsichtig, in 2 Stunden 600 ccm Wasser zugetropft. Hierbei wurde so verfahren, daß die Tropfen durch den Rührer gegen die Wand versprüht wurden, um eventuell am Rand okkludierte Natriumreste, die sonst Anlaß zu unangenehmen Explosionen werden können, noch in einer konzentrierten Ammoniakatmosphäre zu zersetzen. Nachdem sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde die

<sup>49</sup> *Vaughn, Vogt und Nieuwland*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2120 (1934).

organische Schichte abgetrennt und nacheinander mit Wasser, HCl verd., Wasser und Sodalösung gewaschen. Zur Beseitigung lästiger Emulsionen erwies es sich oft als günstig, beim Ausschütteln mit HCl durch ein Filter zu saugen. Die über CaCl<sub>2</sub> getrockneten Acetylene wurden fraktioniert und ergaben dabei die folgenden Ausbeuten: n-Octin-4 45%, n-Decin-1 58%, n-Decin-5 60%.

Bei der Darstellung von n-Decin-1 entfiel natürlich die Zugabe einer Natriumamidlösung und wurde nur die Hälfte der in obiger Vorschrift angegebenen Alkylbromidmenge zugegeben.

Die hier angewandte Versuchsanordnung unterscheidet sich darin von derjenigen *Hennions*, daß bei der Acetylidddarstellung die Zugabe des Natriums nicht in Form der sehr unangenehm zu handhabenden blauen Natriumlösung erfolgte, sondern stückweise, was eine bessere Dosierung ermöglichte. Dadurch, daß man zu Beginn der Reaktion ein großes Flüssigkeitsvolumen benützt, erübrigen sich spätere Ammoniakzugaben, die stets von heftigem Aufschäumen begleitet waren. Auch zersetzt *Hennion* zunächst mit NH<sub>3</sub> konz., eine Vorsichtsmaßregel, die einfacher durch anfänglich sehr langsames Tropfen erreicht werden kann.

## II. Stufe: Halbhydrierung.

a) Trans-Isomere durch Reduktion mit Natrium in flüssigem NH<sub>3</sub>. In einem Kolben, versehen mit Kühler, Tropftrichter und KPG-Rührer, wurden 2,1 g. Atom Na in 2 Liter flüssigem NH<sub>3</sub> aufgelöst und 0,7 Mol Alkin innerhalb 1 Stunde unter Röhren zugetropft. Die Spitze des Tropftrichters mündete dabei unterhalb des Flüssigkeitsniveaus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden weitergerührt und dann, unter Beachtung der gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei der Darstellung des Alkins, mit 500 ccm Wasser zersetzt. Nachdem sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde die Olefinschicht abgetrennt, bis zum Verschwinden des NH<sub>3</sub>-Geruches mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über CaCl<sub>2</sub> zunächst in der 18-cm-Kolonne und dann in der Jantzen-Kolonne fraktioniert, dabei die Decene im Vakuum. Wegen der Möglichkeit einer Umlagerung wurde es bei den Decenen unterlassen, das Roholefin durch Behandeln mit HCl von Ammoniakresten zu reinigen, wie dies *Campbell* und *Eby*<sup>50</sup> durchführen, da keinerlei Notwendigkeit für ein solches Vorgehen besteht. Möglicherweise lassen sich Umlagerungsprodukte, welche beim n-Octen-4 (trans) festgestellt werden konnten und über welche in einer späteren Veröffentlichung noch eingehend berichtet werden wird, auf die in diesem Fall noch beibehaltene Säurebehandlung zurückführen.

Auch n-Decen-1 wurde aus den im allgemeinen Teil angeführten Gründen mit Natrium in flüssigem NH<sub>3</sub> reduziert, leider konnte das Roholefin, welches im Laufe der Kriegsereignisse verlorenging, nicht mehr fraktioniert werden.

b) Cis-Isomere durch Hydrierung mit *Raney-Nickel*. Die Erschmelzung der *Raney-Legierung*, in einer Zusammensetzung von 42% Nickel, erfolgte im wesentlichen nach der Vorschrift von *Maxted*<sup>50</sup> mit einem Induktionsofen\* unter Verwendung eines „*Degusso*“-Sinterkorundtiegels, der übrigens zwar die Operation überstand, danach aber Sprünge aufwies, die eine weitere

<sup>50</sup> *Maxted*, Handbuch der Katalyse VII, 1, 669 (1943).

\* Von Prof. *Nießner*, Techn. Hochsch. Wien, in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

Verwendung unmöglich machten. Als Decksalz fand eine Mischung 69,6% BaCl<sub>2</sub> 30,4% KCl Verwendung. Die Zersetzung der Legierung erfolgte nach Paul und Hilly.<sup>51</sup>

Die katalytische Hydrierung wurde in Ansätzen von 0,25 Mol Alkin, gelöst in 75 cem Alkohol (95%) mit 1 g Raney-Nickel (feuchtes Gewicht) in einer mit fließendem Leitungswasser gekühlten Schüttelente (ohne Kühlung erwärmt sich die Lösung beträchtlich) durchgeführt. Die Hydrierung wurde immer 3% vor Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge unterbrochen, da die entsprechenden Alkane mit ihren Siedepunkten näher an den Olefinen liegen wie die Alkine. Nach beendeter Hydrierung wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt, die abgetrennte Olefinschicht mit Wasser gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Die Fraktionierung erfolgte wieder in der Jantzen-Kolonne im Vakuum.

Tabelle 5. Olefinausbeuten nach der Acetylenmethode.

	% Alkin	% Olefin	% Gesamt-ausbeute
n-Octen-4 trans .....	45	44	20
n-Decen-1* .....	58	(70)	(41)
n-Decen-5 trans .....	60	75	45
n-Decens-5 cis .....	60	33,4**	20

\* Die Olefinausbeuten beziehen sich auf ein in einer 10-cm-Füllkörperkolonne innerhalb 1,5° übergehendes Rohprodukt.

\*\* Die relativ schlechte Ausbeute ist sowohl auf die geringere Reinheit des mit Alkin und Alkan verunreinigten Rohproduktes als auch auf Verdunstungsverluste bei der aus diesen Gründen besonders langsam durchgeführten Vakuumdestillation (Sdp. 10 Torr = 54°) zurückzuführen.

### Überblick über die Ergebnisse.

Über Messung und Auswertung der physikalischen Daten der bei der Destillation der Olefine anfallenden Fraktionen wird in einer späteren Veröffentlichung eingehend berichtet werden. Die in Tab. 6 enthaltenen Werte beziehen sich auf die jeweils am reinsten erachtete Fraktion der einzelnen Olefine. Ein Vergleich mit der Literatur, hier sei besonders auf Egloff<sup>48</sup> verwiesen, zeigt gute Übereinstimmung mit den auf Grund kritischer Durchsicht vertrauenswürdig erscheinenden Werten, mit Ausnahme der für n-Octen-4 nach beiden Darstellungsarten erhaltenen Werte, ein Befund, der später noch auf andere Weise (Raman-Analyse) bestätigt werden konnte, dessen Ursache aber noch aufzuklären sein wird.

Alle drei Methoden gaben also weitgehend reine Produkte der zu erwartenden Struktur. Unter Berücksichtigung der erzielten Ausbeuten (Tab. 3, 4 und 5) erscheint für die Darstellung von  $\alpha$ -Olefinen die Allylbromidmethode wegen ihrer schnellen und einfachen Durchführ-

<sup>51</sup> Bull. Soc. chim. France (5) 6, 1393 (1939); Neuere Meth. d. Org. Chem. Verl. Chemie, I, 80 (1943).

barkeit am geeignetsten; für ein von Nebenprodukten freies Olefin wird man allerdings auf eine wirksame Fraktionierung angewiesen sein, wie aus der Tatsache hervorgeht, daß bei der Destillation der Endprodukte aller drei Methoden bei der Allylbromidmethode die Ausbeute an weitgehend reinen Fraktionen am geringsten war. Auch in dieser Arbeit hätte also die Verwendung einer wirkungsvolleren Kolonne die Ausbeute wesentlich verbessert. Bei Verwendung der Acetylenmethode hingegen erhält man, bei Reduktion des Alkins mit Natrium in flüssigem Ammoniak, von vornherein ein  $\alpha$ -Olefin hoher Reinheit und bei den höheren Gliedern auch in sehr guten Ausbeuten, wobei man allerdings die etwas umständlichere Arbeitsweise in Kauf nehmen muß; bei tiefstiedenden Olefinen treten starke Verluste durch Entweichen von Kohlenwasserstoff mit dem verdampfenden Ammoniak auf. Bei Olefinen mit *nicht endständiger* Doppelbindung ist man von vornherein auf die *Acetylenmethode* angewiesen, wenn man die cis- und trans-Isomeren in reiner Form erhalten will. Die nach der *Boordschen* Methode dargestellten Olefine stellen ein Gemisch der geometrischen Isomeren mit Überwiegen der cis-Form dar, wie in einer späteren Veröffentlichung gezeigt werden wird. Bei Olefinen mit Verzweigung an oder in der Nähe der Doppelbindung ist man allerdings auf die *Boordsche* Methode angewiesen.

Tabelle 6. Dichten und Brechungsexponenten.

Olefin	D <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Methode
n-Hexen-1 . . . . .	0,6735	1,3875	<i>Boord</i>
n-Hexen-3 . . . . .	0,6785	1,3945	<i>Boord</i>
n-Hepten-1 . . . . .	0,6991	1,4000	Allyl
n-Octen-1 . . . . .	0,7154	1,4087	<i>Boord</i>
n-Octen-2 . . . . .	0,7223	1,4147	<i>Boord</i>
n-Octen-3 . . . . .	0,7184	1,4136	<i>Boord</i>
n-Octen-4 . . . . .	0,7203	1,4140	<i>Boord</i>
n-Octen-4 trans . . . . .	0,7150	1,4119	Acetylen
6-Methylhepten-1 . . . . .	0,7110	1,4059	Allyl
2-Methylhepten-3 . . . . .	0,7084	1,4076	<i>Boord</i>
n-Nonen-1 . . . . .	0,7296	1,4157	Allyl
n-Decen-5 trans . . . . .	0,7401	1,4243	Acetylen
n-Decen-5 cis . . . . .	0,7447	1,4258	Acetylen
n-Undecen-1 . . . . .	0,7506	1,4259	Allyl