

Über die physikalischen Eigenschaften und Ramanspektren von Olefinen in der C₆- bis C₁₁-Reihe.

Von

J. Goubeau und H. Seifert.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 16. Febr. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 19. Febr. 1948.)

Sowohl die Identifizierung und Reinheitsprüfung einzelner höherer Olefine als auch ganz besonders die Analyse ihrer Gemische bietet, sowohl wegen der Neigung dieser Verbindungen zu Umlagerungen als auch wegen der bei den höheren Gliedern sehr zahlreichen möglichen Isomeren, erhebliche Schwierigkeiten.

Von den Versuchen, die Olefine auf chemischem Wege, etwa durch Überführung in wohldefinierte, stabile Dibromide, Nitrosylchloride, Pseudonitrosite, Dithyocyanate oder Osmiumsäureester zu charakterisieren (*Dermer* und *Dysinger*¹), hat am ehesten die Methode der Bromierung, als die experimentell am leichtesten durchführbare, Bedeutung erlangt. Sie findet vor allem in älteren Arbeiten über Olefine oft Verwendung. In besonders einfachen Fällen werden die Dibromide auch für die Analyse von Olefingemischen herangezogen, etwa durch die Auswertung ihrer Destillationskurve oder Messung von physikalischen Daten und Reaktionsgeschwindigkeiten wie bei den isomeren Butenen.²

Eine Voraussetzung für die Verwendbarkeit einer solchen Analysenmethode ist das Vorliegen genügend gesicherter physikalischer Daten für die einzelnen Dibromide. Diese trifft aber nur für die endständigen α -Olefine einigermaßen zu, bei verzweigten, nicht endständigen Olefinen ist man meist allein auf die Angaben von *Boord*³ angewiesen. Eine weitere

¹ J. Amer. chem. Soc. **61**, 750 (1939). — *Criegee*, Angew. Chem. **51**, 519 (1938).

² *Young* und *Winstein*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 102 (1936)

³ *Boord* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1505 (1931); **54**, 751 (1932); **55**, 3239 (1933).

Bedingung ist natürlich, daß bei der Bromierung keine Isomerisierung erfolgt, eine Annahme, die bei der geringen Stabilität der Olefine keineswegs von vornherein gesichert scheint (*cis-trans*-Isomerie!) und die von verschiedenen Autoren (*Komarewsky, Johnston, Joder*,⁴ *Pines*⁵) bestritten wird. Immerhin dürfte sich aber bei sorgfältiger Wahl der Versuchsbedingungen eine Umlagerung weitgehend ausschalten lassen.

Man hat natürlich auch die üblichen *chemischen* Methoden der Konstitutionsermittlung für die Analyse der Olefine in Anwendung gebracht, wie Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure; diese Reaktionen verlaufen aber nicht quantitativ, auch besteht die Gefahr einer Weiteroxydation der resultierenden Karbonsäuren, sie können daher nur einen ungefähren Hinweis auf die Reinheit des Olefins oder die Zusammensetzung eines Gemisches geben. In letzter Zeit hat sich *Asinger*⁶ sehr eingehend mit der Reinheitsprüfung von Olefinen befaßt. Er führt die Olefine in die Ozonide über, bei deren Aufarbeitung mit Silberoxyd er die entsprechenden Karbonsäuren erhält. Diese werden dann durch fraktionierte Destillation und Bestimmung der Säurezahl bestimmt. Bei einem nach der Allylbromidmethode dargestellten n-Tridecylen-1 findet *Asinger* auf diese Weise neben der zu erwartenden Laurinsäure (C_{12}) 5% Undecylensäure und schließt daraus auf eine Umlagerung unter den Synthesebedingungen. Die Allylbromidmethode hat aber bei zahlreichen Autoren Verwendung gefunden, ohne daß sich Anhaltspunkte für eine so starke Isomerisierung gefunden hätten, und bereits *Suida* und *Drahowzal*⁷ wiesen darauf hin, daß wahrscheinlich die Analysenmethode für das Ergebnis *Asingers* verantwortlich zu machen sei. Diese Annahme konnte durch die vorliegende Arbeit, bei der sich nach der Allylbromidmethode dargestellte Olefine als weitgehend rein erwiesen, bekräftigt werden. Neuere Arbeiten über die Ozonolyse von *Stoll* und *Rouwé*⁸ sowie *Rieche, Meister* und *Sauthoff*⁹ machen es wahrscheinlich, daß ein teilweiser Abbau bei der Zersetzung der Ozonide für das Ergebnis *Asingers* verantwortlich zu machen ist. Auch eine kürzlich erschienene Arbeit von *Ziegler* und *Hechelhammer*¹⁰ zeigt am Beispiel von n-Dodecen-6, daß die Zersetzung des Ozonids nach *Asinger* zu einem weiteren Abbau der Kohlenstoffkette führt.

Ganz abgesehen von diesen Unzulänglichkeiten chemischer Methoden würde sich die Aufarbeitung eines komplizierteren Isomerengemisches

⁴ J. Amer. chem. Soc. **56**, 2705 (1934).

⁵ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3892 (1933).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 616 (1942).

⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 991 (1942).

⁸ Helv. chim. Acta **27**, 950 (1944).

⁹ Liebigs Ann. Chem. **553**, 187 (1942).

¹⁰ Angew. Chem. (A) **59**, 22 (1947).

besonders bei höheren Olefinen äußerst schwierig gestalten, und auf eine Aussage über die geometrische Konfiguration (cis-trans) muß man bei einer Abbaumethode natürlich von vornherein verzichten.

Bei dieser Unverlässlichkeit chemischer Methoden ist man für die Reinheitsprüfung von Olefinen und Analyse von Olefingemischen weitgehend auf *physikalische* Methoden angewiesen.

Die Messung der üblichen physikalischen Daten, wie Siedepunkt Schmelzpunkt, Dichte und Brechungsexponent, reicht besonders bei den höheren Olefinen meist nicht zur einwandfreien Identifizierung aus, da von der großen Zahl der möglichen Isomeren sich viele in den physikalischen Daten nur geringfügig unterscheiden und außerdem diese selbst, mit Ausnahme der α -Olefine, meist noch nicht als genügend gesichert angesehen werden können. In Kombination mit Destillation in einer Kolonne stärkster Fraktionierung, wie etwa vom *Pobielniak*-Typus, konnten hingegen noch recht komplizierte Olefingemische analysiert werden.¹¹

Eine physikalische Methode, die einen direkteren Aufschluß über den Bau eines Olefins zu geben vermag, steht in der *Molekülspektroskopie* (Raman- und Ultrarotspektrum) zur Verfügung. Beide Spektrenarten werden in steigendem Maße und mit großem Erfolg zur Klärung von Konstitutionsfragen herangezogen (*Kohlrausch, H. W. Thompson*). Im speziellen Fall der Olefine erwiesen sich die Ramanspektren den Ultrarotspektren überlegen, wie *Andant* und Mitarbeiter¹² in einer vergleichenden Arbeit zeigten konnten. Als besonders charakteristisch erwiesen sich die Ramanlinien der Doppelbindung, aus deren Frequenzhöhe sehr leicht entschieden werden kann, welche Art der Substitution an der Äthylengruppe vorliegt. Diese Abhängigkeit wurde zuerst von *Bourquel* und Mitarb.¹³ festgestellt und später von *Aubert*¹⁴ an Hand zahlreichen Materials bestätigt. Der eine von uns (*Goubeau*) setzte diese Untersuchungen fort und untersuchte die Ramanspektren von über 100 Proben von 60 verschiedenen Olefinen.¹⁵ Die von den Franzosen angegebenen Gesetzmäßigkeiten der Olefinspektren konnten soweit ausgebaut werden, daß die Spektren unbekannter Olefine zu 80 bis 90% vorausgesagt werden können. Aus dem Spektrum lassen sich sehr genaue Aussagen über die Zahl und Art der Substituenten an der Doppelbindung machen, wobei genau unterschieden werden kann, ob einfache, zweifache (cis, trans

¹¹ *Goldwasser* und *Taylor*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1759 (1939).

¹² *Andant*, *Lambert* und *Lecomte*, C. R. Acad. Sci. Paris **201**, 391 (1935).

¹³ Bull. Soc. chim. France (5) **2**, 1958 (1935); C. R. Acad. Sci. Paris **195**, 129 (1932).

¹⁴ Bull. Assoc. franç. Techniciens Pétrole **1938**, 35.

¹⁵ *Goubeau* und Mitarbeiter, Angew. Chem. **53**, 531 (1940); (A) **59**, 87 (1947); Öl und Kohle **37**, 840 (1941).

oder asymmetrisch) oder mehrfache Substitution vorliegt. Weiterhin können Aussagen über Länge und Verzweigung der Alkylreste gemacht werden. In Mischungen lassen sich durch Photometrierung einzelner Linien die Konzentrationen der einzelnen Isomeren, auch von cis und trans, quantitativ ermitteln. Einen großen Vorteil gegenüber der Siedeanalyse bedeutet die geringe Substanzmenge (1 bis 5 ccm), mit der man bei der Ramanspektralanalyse auskommt.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Reinheit von 13 Olefinen, deren Synthesen nach jeweils einer der drei am geeignetsten erscheinenden Darstellungsweisen, Boordsche β -Bromäthermethode, Allyl-bromid- und Acetylenmethode, in einer früheren Veröffentlichung¹⁶ beschrieben wurden, zu überprüfen. Von besonderem Interesse war hierbei die Frage einer Verunreinigung mit durch eine eventuelle Umlagerung entstandenen Isomeren, welche schon in geringen Mengen und möglichst nach Art und Gehalt erfaßt werden sollten.

Leider stand uns keine Kolonne höchster Wirksamkeit, die eine Aussage schon auf Grund des Siedeverlaufes ermöglicht hätte, zur Verfügung, sondern nur eine Jantzen-Kolonne. Durch laufende Messung von Dichte und Brechung der Destillate konnten aber in vielen Fällen schon Aussagen über das Vorliegen reiner Olefine gemacht werden. Die Dichten und Brechungsexponenten der am reinsten erachteten Fraktionen wurden einerseits mit den auf Grund kritischer Durchsicht verlässlich erscheinenden Literaturwerten verglichen — im Falle der α -Olefine konnten auch aus einer graphischen Auswertung Anhaltspunkte für die Reinheit gewonnen werden —, andererseits erfolgte eine Untersuchung der Reinheit dieser Fraktionen durch Aufnahme und Auswertung des Ramanspektrums, welches allein über Art und Menge der Verunreinigung eine sichere Aussage machen konnte.

Experimenteller Teil.

Fraktionierte Destillation. Die Reinigung der Roholefine erfolgte in einer Jantzen-Kolonne (5 m langes Glasrohr, Durchmesser 0,5 cm, zu einer 40 cm hohen Spirale aufgewickelt, in Vakuummantel). Ein Weber-Destillationskopf gestattete Einstellung und Messung beliebiger Destillationsgeschwindigkeit und Rücklaufs, aber keine exakte Messung der Übergangstemperatur. Bis inklusive n-Nonen-1 wurden die Destillationen bei Atmosphärendruck durchgeführt, Destillationsgeschwindigkeit 2 ccm in der Stunde bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 100. Bei den im Wasserstrahlvakuum durchgeföhrten Destillationen der höheren Olefine betrug das Rücklaufverhältnis infolge der höheren Viskosität 1 : 20 bis 1 : 50. Zur Hintanhaltung von Peroxydbildung und Polymerisation wurden die Destillationen im gereinigten Stickstoffstrom¹⁷ durchgeführt. Die Vorlagen wurden gekühlt und mit CaCl_2 vor Luftfeuchtigkeit geschützt.

¹⁶ Seifert, Mh. Chem. 79, 198 (1947).

¹⁷ Meyer und Ronge, Angew. Chem. 52, 637 (1939).

Messung der physikalischen Konstanten. Da die Olefine bereits bei Zimmertemperatur Peroxyde bilden (Campbell und Eby¹⁸), wurden die Messungen möglichst bald nach der Destillation, längstens innerhalb einer Woche, durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die Neigung zur Peroxydbildung, durch Jodausscheidung aus einer angesäuerten KJ-Lösung nachweisbar, je nach der Struktur des Olefins eine sehr verschiedene war. n-Octen-1 zeigte nach einem Jahr noch keine nennenswerte Änderung seiner physikalischen Daten. Bei n-Octen-3 hatte der Brechungsexponent nach zwei Jahren um 0,2% zugenommen, bei 2-Methylhepten-3 nach einem Jahr um 1%. Die geringe Neigung der α -Olefine zur Peroxydbildung konnte auch von Kharash und Hinckley¹⁹ festgestellt werden.

Die Messung der *Dichten* erfolgte in einem mit Schliffkappen versehenen Sprengel-Ostwald-Pyknometer mit 3 ccm Inhalt bei 20° C (1/100° P. T. R.-Thermometer, Temperaturkonstanz \pm 0,01 bis \pm 0,003° C). Die Wägungen wurden auf luftleerem Raum reduziert, die Meßgenauigkeit belief sich auf \pm 0,01%.

Die Messung der *Brechungsexponenten* erfolgte in einem Zeiß-Pulfrich-Refraktometer mit der Natrium-D-Linie (Natriumdampflampe) bei 20° C (1/10° P. T. R.-Thermometer, Temperaturkonstanz \pm 0,02°). Die Meßgenauigkeit betrug wieder \pm 0,01%.

Die im Falle des *n-Undecen-1* durchgeführte *Schmelzpunktsbestimmung* erfolgte in einer von Trautvetter²⁰ entwickelten Apparatur durch Aufnahme der Erstarrungskurve.

Die in der Tabelle 2 angeführten Werte der *Molrefraktion* wurden nach der Lorentz-Lorenzschen Formel aus den Daten der jeweils am reinsten erachteten Fraktionen errechnet. In der zweiten Vertikalreihe sind ihnen die aus den Eisenlohrschen Atomrefraktionen und Bindungskrementen berechenbaren Werte entgegengestellt, die dritte Reihe enthält die Differenz der gemessenen und theoretischen Werte.

Die *Ramanspektren* wurden mittels der Zeißschen Ramanlampe und des Zeißschen Dreiprismen-Spektrographen für Physiker aufgenommen. Bei den meisten Aufnahmen wurde die kleine Kamera ($f = 12$ cm) benutzt. In einigen Fällen wurden auch Aufnahmen mit der großen Kamera ($f = 84$ cm) durchgeführt, um bei der großen Dispersion Einzelheiten der Spektren besser erkennen zu können. Von jeder Olefinprobe wurden Aufnahmen mit e-Filter (Hg 4359 ÅE), k-Filter (Hg 4046 ÅE) und ohne Filter gemacht. Die Belichtungszeiten beider Filteraufnahmen schwankten von 6 bis 98 Stunden, bei den ungefilterten von 2 bis 25 Stunden, bei den Aufnahmen mit der großen Kamera von 6 bis 48 Stunden. Auch hier konnte die bei den anderen Kohlenwasserstoffklassen beobachtete schlechte Streufähigkeit von langkettigen und nicht verzweigten Individuen bestätigt werden. Die Spektren wurden mit einem Abbé-Komperator ausgemessen und mittels der Hartmannschen Dispersionsformel ausgewertet, wobei die Quecksilberlinien als Bezugslinien dienten. Die Ergebnisse der einzelnen Aufnahmen wurden gemittelt. Die so erhaltenen Ramanspektren sind in Tabelle 3 nach Frequenzen und geschätzten Intensitäten (Zahlen in Klammern) zusammengestellt.

¹⁸ J. Amer. chem. Soc. **63**, 216, 2683 (1941).

¹⁹ J. Amer. chem. Soc. **56**, 1212 (1934).

²⁰ Dissertation, Universität Wien 1941.

Auswertung der Meßergebnisse.

Die Ramanspektren aller untersuchten α -Olefine, das sind n-Hepten-1, n-Octen-1, 6-Methylhepten-1, n-Nonen-1 und n-Undecen-1, erwiesen sich innerhalb einer Fehlerngrenze von rund 1% frei von Isomeren mit nicht endständiger Doppelbindung (Doppelbindungslien von 1658 bis 1676). Dies verdient besonders hervorgehoben zu werden im Hinblick auf die früher erwähnten Angaben von Asinger, da vier dieser Olefine nach der Allylbromidmethode dargestellt wurden. Ebenso kann bei allen fünf Olefinen die Anwesenheit von Isomeren mit Verzweigung an der Doppelbindung sowie am C-Atom 3 ausgeschlossen werden. Andererseits sind alle Linien vorhanden, die für eine endständige Gruppierung $C=C-C-$ charakteristisch sind (435, 631, 911, 998, 1298, 1642). Bei 6-Methylhepten-1 finden sich die für die Verzweigung zu erwartenden Linien 740, 952, 1334 mit starken Intensitäten. Anhaltspunkte für Verunreinigungen durch geringe Mengen verzweigten α -Olefins ergeben sich aus den Linien 678 (0), 759 (1) und 963 (1) bei n-Hepten-1 (eine Linie unter 800 tritt allerdings auch bei unverzweigten Olefinen auf), 756 (0), 788 (0) und 939 (0) bei n-Nonen-1 und 945 (0) und eventuell 776 (1) bei n-Undecen-1, also durchwegs Linien schwächer und schwächster Intensitäten. Da die Spektren der in Frage kommenden Olefine noch nicht bekannt sind, kann ein sicherer Nachweis der Verunreinigung nicht erbracht werden.

Bei n-Octen-3 zeigt das Auftreten zweier Doppelbindungslien das Vorliegen eines Gemisches von cis-, trans-Isomeren in einem aus den Intensitäten errechenbaren Verhältnis von 75 : 25% an. Aus der Lage dieser Linien kann eine Verunreinigung an Isomeren mit endständiger Doppelbindung ausgeschlossen werden. Die Messungen decken sich mit den Erwartungen für eine C_2H_5 - (856, 1029, 1068, 1258) und eine n-C₄H₉-Gruppe (339, 423, 467, 750, 824, 873, 897, 931, 1054, 1104, 1201, 1237, 1292). Aus den bekannten Spektren von n-Octen-2 und -4 ergibt sich, daß diese beiden Olefine innerhalb der Fehlergrenze nicht zugegen sein können. Auch Verzweigung, sowohl an der Doppelbindung als auch in Kette, können mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Es ergeben sich also keine Anhaltspunkte für eine Verunreinigung.

Auch bei 2-Methylhepten-3 kann aus dem Ramanspektrum auf ein reines Produkt geschlossen werden. Die Linien 1660 und 1671 zeigen das Vorliegen eines Gemisches von cis-, trans-Isomeren im Verhältnis 4 : 3 an, die Erwartungen für die n-C₃H₇-Gruppe (287, 374, 530, 582, 884, 1043, 1095, 1220, 1294) und die iso-C₃H₇-Gruppe [331 (häufig doppelt), 781, 812, 957, 1037, 1102, 1384] sind erfüllt.

Bei n-Decen-5 trans handelt es sich, da die stärksten Linien der cis-Form (1263, 1656) überhaupt nicht aufscheinen, um reines trans-Olefin. Eine äußerst schwache Linie 1638 (0)? spricht für eine minimale Verunreinigung durch ein Olefin mit endständiger Doppelbindung. Um auch eine Aussage über die Alkyreste machen zu können, haben wir das zu erwartende Spektrum aus den Linien der trans-disubstituierten Doppelbindung und des n-Butylrestes aufgebaut. Von 31 so vorausgesagten Linien wurden 25 innerhalb von 10⁻¹ cm gemessen, weitere drei (zusammen 90%) innerhalb von 20⁻¹ cm. Lediglich drei zu erwartende Linien (423, 1023, 1376) konnten nicht beobachtet werden. Nun sind darüber hinaus noch einige Linien beobachtet worden, und zwar 299 (4), 598 (0)?, 646 (1), 960 (3), 1276 (15) und 1638 (0)? Im Falle der starken Frequenzen handelt es sich um eine Aufspaltung der Linie 1300 und wahrscheinlich auch 339. Die restlichen

Tabelle 1.
n-Hexen-1 (Boardsche Methode).

Fr	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Gramm
1	0,6772	1,3862	5,3
2	0,6735	1,3875	6
3	0,6742	1,3875	6
<i>Campbell und Eby</i> ¹⁸	0,67520	1,38675	(Raney-Ni)
	0,67337	1,38758	(Na)
<i>Schmitt und Boord</i> ³	0,6732	1,3870	
<i>n-Hexen-3 (Boardsche Methode).</i>			
1	0,6857	1,3919	4,8
2	0,6785	1,3945	8,8
3	0,6785'	1,3945	14,6
4	0,6785	1,3945	12
5	0,6786	1,3945	9,4
6	0,6787	1,3944	4
<i>Campbell und Eby</i> ¹⁸	0,67964	1,39338	(cis)
	0,67788	1,39377	(trans)
<i>Van Risseghem</i> ²¹	0,6797	1,3939	(cis)
	0,6779	1,39455	(trans)
<i>Gibson</i> ²²	0,6784	1,3943	(trans)
<i>Carr und Walter</i> ²³	0,6785	1,3947	
<i>Sherill und Mollet</i> ²⁴	0,6785	1,3947	
<i>n-Hepten-1 (Allylbromidmethode).</i>			
1	0,8115	1,4047	8,1
2	0,7108	1,3995	13,8
3	0,7052	1,3996	11,6
4	0,6991	1,4000	11,8
5	(0,6999?)	1,4000	8,9
6	0,7046	1,3980	6
<i>Campbell und Eby</i> ¹⁸	0,70096	1,39842	(Raney-Ni)
	0,69680	1,39910	(Na)
<i>Boord und Soddy</i> ³	0,6993	1,3999	
<i>Kistiakowsky</i> ²⁵	—	1,3997	
<i>Carr und Walter</i> ²³	0,6970	1,3991	
<i>n-Octen-1 (Boardsche Methode).</i>			
1	—	1,4084	8
2	—	1,4087	5,8
3	—	1,4087	9,1
4	—	1,4087	8,2
5	—	1,4087	21,5
6	0,7154	1,4087	36,5
7	—	1,4086	9,3
8	—	1,4127	4,5

²¹ Bull. Soc. chim. Belgique 47, 221, 261 (1938).

²² Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, I (1939).

²³ Carr und Walter, J. chem. Physics 4, 756 (1936).

²⁴ J. chem. Physics 4, 756 (1936).

²⁵ Kistiakowsky und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 58, 137 (1936).

Fr	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Gramm
Campbell und Eby ¹⁸	0,71695	1,40765	(Raney-Ni)
	0,71553	1,40815	(Na)
Boord und Dietrich (1934) ²²	0,7147	1,4092	
Boord und Mavity (1935)	0,7149	1,4090	
Boord und Mavity (1935)	0,7151	—	
Withmore und Herndon ²⁶	0,715	1,4087	
Waterman und de Kok ²⁷	0,7155	1,40880	
Wilkinson ²⁸	0,7158	1,4082	

n-Octen-2 (Boordsche Methode).

1	0,7231	1,4147	7
2	0,7225	1,4148	9,6
3	0,7223	1,4147	7,5
4	0,7224	1,4147	8,7
5	0,7224	1,4147	16,9
6	0,7226	1,4148	9,5
7	0,7226	1,4149	9,3
8	0,7227	1,4149	8,6
9	0,7231	1,4150	6,1
Campbell und Eby ¹⁸	0,72287	1,41391	(cis)
	0,71842	1,41281	(trans)
Boord und Mitarbeiter ²²	0,7220	1,4148	
	0,7223	1,4149	
	0,7193	1,4147	
	0,7214	1,4149	
Maman ²²	0,7248	1,41366	
Bourguet ²⁹	0,725	1,415	

n-Octen-3 (Boordsche Methode).

1	0,7279	1,4122	5
2	0,7194	1,4135	12,3
3	0,7186	1,4136	14,5
4	0,7185	1,4136	16,9
5	0,7184	1,4136	8,5
6	0,7184	1,4136	20,3
7	0,7186	1,4135	7,1
Mavity und Boord ²²	0,7181	1,4138	
	0,7185	1,4139	
Campbell und Eby ¹⁸	0,71888	1,41246	(cis)
	0,71630	1,41241	(trans)
Wibaut und Gitsels ³⁰	0,7191	1,4136	

²⁶ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3428 (1933).²⁷ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 725 (1934).²⁸ J. chem. Soc. London **1931**, 3057.²⁹ Bull. Soc. chim. France (4) **41**, 1475 (1927).³⁰ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 403 (1937).

Fr	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Gramm
<i>n-Octen-4 (Boordsche Methode).</i>			
(I. Destillation.)			
1	—	1,4128	13
2	0,7234	1,4137	15,2
3	0,7226	1,4138	5
4	0,7229	1,4136	15,3
5	0,7223	1,4137	15,9
6	0,7219	1,4136	28,1
7	0,7224	1,4137	30,2
8	0,7270	1,4126	16
(II. Destillation.)			
1	0,7314	1,4126	5,3
2	0,7299	1,4137	7,6
3	0,7218	1,4139	9,3
4	0,7211	1,4139	9,9
5	0,7207	1,4140	12
6	0,7204	1,4140	10,5
7	0,7203	1,4140	12,2
8	0,7203	1,4140	11,7
9	0,7207	1,4140	5,5
<i>n-Octen-4 trans (Acetylenmethode).</i>			
1	0,7150	1,4119	4,1
2	0,7151	1,4122	7,9
3	0,7153	1,4123	7,5
4	0,7156	1,4124	6,1
5	0,7162	1,4126	7
Campbell und Eby ¹⁸	0,72048	1,41361	(cis)
	0,71467	1,41157	(trans)
Young, Jesaitis und Levanas ³¹	0,7185	1,4135	(cis)
	0,7165	1,4134	(trans)
Gibson ²²	0,7167	1,4131	(trans)
Mavity und Boord ²²	0,7184	1,4140	
<i>6-Methylhepten-1 (Allylbromidmethode).</i>			
1	0,7388	1,4010	13
2	0,7202	1,4073	10,5
3	0,7130	1,4072	14,2
4	0,7119	1,4064	13,5
5	0,7115	1,4060	17,6
6	0,7110	1,4059	14,7
7	0,7111	1,4059	14,7
8	0,7128	1,4090	7,7
Henne, Chanan und Turk ³²	0,7119	1,4068	
Boord und Dietrich ²²	0,7135	1,4083	
	—	1,4085	

³¹ J. Amer. chem. Soc. **59**, 503 (1937).³² Henne, Chanan und Turk, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3744 (1941).

Fr.	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Gramm
<i>2-Methylhepten-3 (Boordsche Methode).</i>			
1	—	1,4074	5,3
2	0,7090	1,4076	11,8
3	0,7084	1,4076	12
4	0,7084	1,4077	12,8
5	0,7092	1,4076	5
6	—	1,4098	3,5
<i>Mavity und Boord²²</i>	0,7059	1,4070	
<i>n-Nonen-1 (Allylbromidmethode).</i>			
1	0,7481	1,4155	13
2	0,7435	1,4157	11
3	0,7332	1,4157	8
4	0,7298	1,4157	10,4
5	0,7296	1,4157	12,7
6	0,7298	1,4157	10,2
7	0,7298	1,4157	9,1
<i>Schmidt, Schöller und Eberlein³³</i>	0,7296	1,4169	
<i>Maman²²</i>	0,7302	1,41600	
<i>Wilkinson²⁸</i>	0,7315	1,4163	
<i>n-Decen-5 cis (Acetylenmethode).</i>			
1	0,7447	1,4258	9,1
2	0,7447	1,4258	7
3	0,7447	1,4258	10,7
4	0,7446	1,4257	8
5	0,7443	1,4253	4
<i>n-Decen-5 trans (Acetylenmethode).</i>			
1	0,7401	1,4245	24
2	0,7401	1,4244	18,6
3	0,7401	1,4244	16,3
4	0,7401	1,4243	17,7
5	0,7401	1,4243	17
6	0,7401	1,4244	16,9
7	0,7402	1,4245	19,3
8	0,7406	1,4246	5,5
9	0,7414	1,4249	5,3
<i>Campbell und Eby¹⁸</i>	0,74451	1,42521	(cis)
	0,74012	1,42351	(trans)
<i>Gibson (Boord)²²</i>	0,7331	1,4212	
<i>n-Undecen-1 (Allylbromidmethode).</i>			
1	0,7570	1,4249	8,9
2	0,7589	1,4261	17,2
3	0,7577	1,4260	21,6
4	0,7516	1,4259	37,2
5 ³⁴	0,7506	1,4259	31,8
6	0,7508	1,4259	18
7	0,7510	1,4259	31,5
8	0,7516	1,4260	5,5
<i>Schmidt, Schöller und Eberlein³³</i>	0,7506	1,4270	Fp. — 49,5° C

³³ Schmidt, Schöller und Eberlein, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1313 (1941).³⁴ Fp. Fraktion 5: — 49,4° C.

Linien besitzen nur geringste Intensitäten, sie können entweder durch Beobachtungsfehler erklärt werden oder durch geringfügige Verunreinigung verursacht sein, wie dies für die Linie 1638 (0)? bereits ausgesprochen wurde. Nach dem spektralen Befund liegt also ein weitgehend reines n-Decen-5 trans vor, höchstens geringe Mengen von α -Olefin könnten als Verunreinigung enthalten sein.

Auch das von *n-Decen-5 cis* gemessene Spektrum wurde dem theoretisch berechneten gegenübergestellt. Innerhalb einer Fehlerbreite von 10⁻¹ cm konnten 71% der 35 vorausgesagten Linien wiedergefunden werden, bei 20⁻¹ cm 89%. Erweitert man die Fehlergrenze auf 27⁻¹ cm, so konnten mit Ausnahme von 640 (0) alle Linien der Voraussage beobachtet werden. Die Gegenwart eines Olefins mit endständiger Doppelbindung, trans-Disubstitution oder Verzweigung an der Doppelbindung kann innerhalb der Fehlergrenze von 2% ausgeschlossen werden. Die Frage der Zuordnung der überzähligen Linien 490 (2), 524 (2), 837 (5), 1321 (1), 1355 (1) und 1407 (1) lässt sich nicht mit Sicherheit beantworten. 837 ist eine häufig beobachtete Verdopplung von 824 (7). 490, 524 und besonders 1321 und 1355 deuten auf etwas verzweigtes Olefin hin. Da die Spektren der in Betracht kommenden Decene, etwa 7- oder 8-Methylnonen-5, noch nicht bekannt sind, liegt ein sicherer Beweis für diese Verunreinigungen nicht vor. In der Hauptsache handelt es sich bei der vorliegenden Probe jedenfalls um *n-Decen-5 cis*.

n-Octen-4 (nach *Boord, II. Dest., Frn. 7*) stellt ein Gemisch der eis-, trans-Isomeren (65 bzw. 35%) dar. Die Gegenwart von Olefin mit endständiger Doppelbindung kann ausgeschlossen werden. Die Erwartungen für die n-C₈H₇-Gruppe an einer Doppelbindung sind erfüllt. Auch für die Gegenwart von *n-Octen-2* und -3 finden sich keine Anhaltspunkte. Von den Linien, die mit den Erwartungen schlecht übereinstimmen: 448 (4), 1065 (3), 1348 (5), findet sich besonders die letzte bisher nur bei Olefinen mit der Gruppierung



das Spektrum des in Frage kommenden 3-Methylhepten-3 noch nicht in reiner Form bekannt. Die Linien 1350, 437 und 1065 besitzt es aber sicher, wodurch die Gegenwart dieses Olefins in einer Konzentration von 20 bis 30% wahrscheinlich wird. Zur weiteren Klärung dieser Frage wurden noch von zwei weiteren Fraktionen dieser Destillation Ramanspektren aufgenommen. Eine Gegenüberstellung der Aufnahmen zeigt weitgehende Übereinstimmung der Frequenzen. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse der Linien der mutmaßlichen Verunreinigung, so findet man einen starken Abfall in der Richtung: Frn. 7, Frn. 6, Frn. 3, der sich nur durch einen wechselnden Gehalt der drei Proben an einer Verunreinigung erklären lässt, die bei Frn. 3 als der reinsten 10% betragen dürfte.

Um unser Wissen über das noch nicht genügend bekannte Spektrum des *n-Octen-4* zu erweitern, stellten wir dieses auch nach der Acetylenmethode dar. Eine Gegenüberstellung des Spektrums dieses *n-Octen-4 trans* (Frn. 2) mit den für *n-Octen-4 cis* und *trans* zu erwartenden Linien zeigt das Überwiegen der *trans*-Konfiguration. Die starken Linien der *eis*-Verbindung 857, 970, 1263 sind nur noch ganz schwach vorhanden, die *eis*-Doppelbindungsline 1654 wurde überhaupt nicht mehr gemessen. Um die Frage der Verunreinigung mit anderen Olefinen zu klären, haben wir aus den Spektren

aller vier n-Octen-4-Proben jene Linien herausgezogen, die nicht innerhalb einer Fehlergrenze von 10^{-1} cm den theoretischen Erwartungen übereinstimmten. Dabei zeigt sich, daß die Linien 425, 1010 und 1065 in allen Spektren ziemlich gleichmäßig vorkommen und von denen deshalb angenommen werden kann, daß sie noch dem n-Octen-4 selbst angehören. Damit verbleiben also in allen Fällen nur wenige Linien (6, 5, 3, 6). Aus der Summe der Intensitäten ergibt sich Frn. 7 als die am stärksten verunreinigte, 29, während diese bei den übrigen Proben nur gering ist: 6, 2, 4. Die größte Schwierigkeit bereitet die Einordnung der Linie 1338. Da sie jetzt auch bei dem nach der Acetylenmethode dargestellten n-Octen-4 trans auftritt, kann sie nicht mehr mit solcher Sicherheit einer Verunreinigung durch 3-Methylhepten-3 zugeordnet werden, trotzdem möchten wir sie noch am ehesten als Fremdlinie betrachten. Mit größerer Sicherheit kann dies von der bei n-Octen-4 trans auftretenden Linie 1356 gesagt werden, die bei den anderen Fraktionen nicht zu finden ist und wahrscheinlich einer geringen Verunreinigung mit einem verzweigten Olefin angehört. Wie bei den anderen Fraktionen kann auch diesmal die Gegenwart nennenswerter Mengen (2%) von Octen-1, -2 oder -3 ausgeschlossen werden.

Auf Grund der *Dichten* und *Brechungsexponenten* können natürlich keine so direkten Aussagen über die Reinheit der jeweils vorliegenden Olefine und vor allem nicht über die Natur einer eventuellen Verunreinigung gewonnen werden, wie durch die Ramanspektren. Immerhin lassen sich aus dem Gang der Werte bei der Destillation und aus dem Vergleich mit Literaturangaben, soweit verlässliche vorhanden sind — eine Voraussetzung, die nur teilweise erfüllt ist —, wertvolle Anhaltspunkte gewinnen, die die Aussagen der Ramanspektren ergänzen.

Während die meisten Olefine in ihrem Destillationsverlauf durchwegs eine über zwei oder mehrere Fraktionen reichende Konstanz in ihren physikalischen Daten aufweisen und man daraus schließen kann, in diesen Fraktionen ein weitgehend reines Produkt erhalten zu haben, erkennet man bei n-Octen-4 (nach *Boord* und Acetylenmethode), daß hier mit Verunreinigungen zu rechnen ist. Auszunehmen ist hier n-Hexen-1, bei welchem wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge auf diese Weise keine Aussage bezüglich Reinheit gemacht werden kann (Tabelle 1).

Von den Literaturwerten sind die der normalen α -Olefine, welche der Synthese am leichtesten zugänglich sind, die verlässlichsten (bei den nach der Acetylenmethode dargestellten Präparaten sind die durch Reduktion mit Natrium erhaltenen die reineren), und hier konnte auch gute Übereinstimmung gefunden werden. Erwähnenswert ist hier bei n-Nonen-1 und n-Undecen-1 die Uneinstimmigkeit der Brechungsindizes gegenüber den Werten von *Schmidt* und Mitarbeiter,³³ welche, bei ausgezeichneter Übereinstimmung der Dichten, um rund 0,001 höher liegen. Auch der Brechungsindex von n-Decen-1 liegt bei *Schmidt* unseres Erachtens nach zu hoch. Diese gleichbleibende Differenz ließe sich nur durch einen apparativen Meßfehler erklären. Da wir zufälligerweise bei dieser Arbeit zwei verschiedene Refraktometer (mit verschiedenen 0,1°-P. T. R.-Thermometern) für die Messung der fraglichen Olefine verwendet haben, glauben wir, mehr Vertrauen in unsere Werte haben zu dürfen.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Beurteilung der übrigen Olefine auf Grund von Dichte und Brechungsindex. Bei 6-Methylhepten-1 liegt wenigstens noch ein Literaturwert neuen Datums vor (*Henne*³²), der gute

Tabelle 2. Molekularrefraktion.

Olefin	Gemessen	Berechnet	Differenz
n-Hexen-1	29,455	29,441	+ 0,011
n-Hexen-3	29,701	29,441	+ 0,246
n-Hepten-1	34,046	34,059	- 0,013
n-Octen-1	38,755	38,677	+ 0,078
n-Octen-2	38,888	38,677	+ 0,211
n-Octen-3	38,999	38,677	+ 0,322
n-Octen-4	38,215	38,677	- 0,462
n-Octen-4 (trans)	39,039	38,677	+ 0,362
6-Methylhepten-1	38,759	38,677	+ 0,082
2-Methylhepten-3	39,041	38,677	+ 0,364
n-Nonen-1	43,390	43,295	+ 0,095
n-Decen-5 (cis)	48,239	47,913	+ 0,326
n-Decen-5 (trans)	48,388	47,913	+ 0,475
n-Undecen-1	52,654	52,531	+ 0,125
3-Methylhepten-3	38,845	38,677	+ 0,168 Boord ²²
n-Nonen-1	43,495	43,295	+ 0,200 Schmidt ²³
n-Decen-1	48,192	47,913	+ 0,279 , ,
n-Undecen-1	52,776	52,531	+ 0,245 , ,

Tabelle 3. Ramanspektren.

n-Hepten-1 (Frn. 4).

248 (1), 308 (1), 336 (4), 367 (1), 384 (2), 414 (1), 435 (3), 496 (0), 550 (0), 586 (0), 634 (3), 678 (0), 759 (1), 836 (5), 864 (1), 911 (5), 932 (3), 963 (1) d?, 998 (2), 1032 (3), 1065 (4), 1077 (4), 1109 (3), 1213 (3), 1272 (1), 1299 (7), 1417 (5), 1440 (5), 1460 (4), 1642 (7), 2732 (3), 2854 (4), 2880 (4), 2903 (4), 2931 (3), 2961 (1), 2999 (4), 3082 (4).

n-Octen-1 (Frn. 5).

165 (4), 289 (7), 362 (4), 405 (2), 437 (5), 498 (0), 557 (0), 638 (4), 760 (1), 815 (5), 852 (4), 867 (4), 887 (5), 912 (7), 998 (1), 1019 (2), 1064 (4), 1081 (7), 1112 (5), 1200 (2), 1218 (2), 1259 (2), 1298 (18), 1366 (1), 1415 (9), 1439 (15), 1456 (12), 1641 (16), 2722 (1), 2848 (18), 2890 (20), 2931 (18), 2960 (6), 2998 (15), 3078 (10).

6-Methylhepten-1 (Frn. 6).

288 (3), 347 (1 b), 297 (5), 425 (3), 473 (0), 527 (00), 641 (2), 691 (0), 740 (2), 810 (8), 846 (1), 879 (1), 911 (5), 952 (5), 993 (1), 1057 (1 b), 1124 (4 b), 1170 (3), 1216 (3 b), 1243 (00), 1293 (10 b) d, 1334 (3), 1415 (4), 1441 (8), 1464 (8), 1642 (12), 2723 (1), 2846 (7), 2872 (20), 2883 (8), 2929 (8), 2962 (10), 3000 (9), 3081 (6).

n-Octen-3 (Frn. 5).

215 (1), 290 (1), 322 (5), 405 (2), 473 (1), 513 (1), 597 (1), 715 (0), 779 (0), 826 (9), 877 (5), 897 (6), 928 (1), 970 (10), 1022 (2), 1061 (11), 1072 (11), 1102 (6), 1148 (1), 1204 (2), 1240 (4), 1266 (12), 1300 (9), 1440 (18), 1459 (14), 1659 (20), 1675 (6), 2727 (2), 2855 (13), 2876 (17), 2909 (13), 2936 (20), 2968 (14), 3004 (8).

2-Methylhepten-3 (Frn. 4).

206 (2), 292 (5), 337 (3), 387 (4), 455 (2), 524 (2), 601 (2), 686 (0), 743 (1), 764 (3), 820 (10), 866 (5), 893 (6), 920 (4), 954 (7), 974 (4), 1046 (4), 1099 (8),

1166 (3), 1218 (2), 1257 (10), 1300 (12), 1382 (0), 1443 (17), 1461 (17),
 1660 (16), 1671 (12), 2743 (1), 2847 (3), 2871 (20), 2905 (11), 2935 (11),
 2964 (18), 3000 (5).

n-Octen-4 (II. Dest., Frn. 7).

230 (3), 307 (3), 360 (7), 422 (3), 448 (4), 488 (4), 533 (4), 591 (4), 704 (3),
 755 (6), 773 (6), 857 (10), 881 (15), 897 (12), 973 (10), 1013 (1), 1042 (8),
 1065 (3), 1096 (10), 1146 (2), 1169 (2), 1231 (6), 1256 (11), 1299 (9), 1348 (5),
 1378 (1), 1447 (20), 1659 (20), 1675 (10), 2729 (1), 2842 (2), 2865 (15),
 2876 (20), 2905 (16), 2934 (15), 2962 (5), 3003 (4).

n-Octen-4 (II. Dest., Frn. 6).

272 (1)?, 301 (2), 374 (2), 428 (1), 516 (1), 588 (1), 704 (0)?, 735 (2), 771 (3),
 813 (0), 857 (6), 883 (7), 897 (7), 929 (0), 972 (4), 1009 (0), 1045 (5), 1064 (1),
 1095 (6), 1151 (0)?, 1231 (2), 1255 (8), 1295 (5), 1337 (1), 1448 (12), 1654 (8),
 1666 (7), 2734 (3), 2843 (8), 2870 (17), 2905 (13), 2935 (14), 2965 (12), 3005 (6).

n-Octen-4 (II. Dest., Frn. 3).

295 (1), 370 (3), 418 (0), 485 (0), 531 (0), 701 (0), 751 (1), 776 (1), 855 (6),
 971 (3), 1006 (1), 1041 (5), 1063 (1), 1092 (8), 1181 (1), 1228 (2), 1253 (10),
 1292 (6), 1328 (1), 1404 (0)?, 1436 (14), 1456 (14), 1652 (13), 1662 (13),
 2733 (5), 2845 (10), 2873 (14), 2908 (11), 2936 (14), 2965 (10), 3006 (8).

n-Octen-4 trans (Frn. 2).

223 (1), 306 (2), 330 (1), 379 (2), 432 (1), 481 (1), 530 (1), 704 (0), 755 (0),
 779 (2), 859 (2), 896 (8), 966 (0), 1012 (1), 1043 (4), 1068 (2), 1097 (5),
 1137 (0), 1164 (1), 1210 (1), 1230 (6), 1259 (1), 1289 (6), 1307 (3), 1336 (1),
 1356 (1), 1386 (1), 1444 (9), 1461 (10), 1668 (14), 2736 (4), 2843 (8), 2875 (10),
 2908 (18), 2937 (10), 2967 (6), 3006 (2).

Voraussage *n-Octen-4* cis + trans.

210 (2), 243 (0), 297 (2), 374 (6), 413 (3), 488 (3), 530 (2), 581 (1), 640 (0),
 702 (1), 742 (2), 777 (3), 809 (2), 852 (10), 884 (12), 892 (12), 914 (1), 970 (5),
 1023 (1), 1043 (8), 1095 (10), 1156 (1), 1220 (3), 1263 (10), 1294 (0,5), 1305 (6),
 1376 (3), 1437 (15), 1457 (15), 1656 (13), 1571 (12), 2734 (4), 2845 (9),
 2872 (14), 2909 (12), 2936 (14), 2966 (11), 3006 (7).

n-Nonen-1 (Frn. 5).

233 (2), 260 (4), 277 (3), 323 (1), 347 (2), 402 (2), 436 (2), 478 (0), 513 (2),
 547 (0), 586 (0), 633 (2), 687 (0), 756 (0), 788 (0), 826 (4), 843 (4), 892 (1),
 911 (5), 939 (0), 992 (3), 1025 (3), 1058 (3), 1077 (4), 1115 (3), 1160 (0),
 1205 (2), 1233 (1), 1285 (6), 1305 (6), 1416 (5), 1437 (6), 1452 (5), 1641 (6),
 2730 (3), 2852 (5), 2877 (4), 2902 (4), 2930 (3), 2963 (1), 2999 (1), 3079 (4).

n-Decen-5 cis (Frn. 2).

256 (3 b), 297 (3 b), 355 (1), 396 (6 b), 440 (1), 490 (2), 524 (2), 593 (1),
 706 (1), 744 (1), 789 (0), 822 (15), 837 (5), 876 (4), 895 (5), 940 (5), 971 (20),
 1025 (0), 1057 (20), 1151 (1), 1233 (6), 1263 (15), 1298 (10), 1321 (1), 1355 (1),
 1407 (1), 1436 (20), 1465 (15), 1653 (20), 2732 (6), 2852 (20), 2874 (20),
 2906 (5), 2936 (5), 2961 (4), 3003 (6).

Voraussage *n-Decen-5 cis*.

246 (2), 297 (3), 339 (5), 418 (3), 467 (2), 581 (1), 640 (0), 702 (1), 729 (0), 750 (2), 794 (0), 824 (7) *d*, 873 (3), 895 (5), 931 (3), 970 (6), 995 (0), 1014 (0), 1054 (7), 1104 (7), 1154 (1), 1221 (3) *d*, 1263 (10), 1292 (3), 1376 (3), 1437 (9), 1456 (8), 1656 (12), 2734 (3), 2855 (13), 2874 (15), 2909 (14), 2936 (11), 2962 (8), 3013 (7).

n-Decen-5 trans (Frn. 4).

216 (1), 258 (3), 299 (4), 336 (1), 466 (0), 504 (1), 598 (0), 646 (1), 734 (0), 757 (1), 803 (1), 833 (8), 876 (2), 895 (4), 924 (1), 960 (3), 1003 (1), 1055 (8), 1101 (9), 1154 (1), 1213 (6), 1276 (15), 1306 (15), 1438 (18), 1455 (10), 1638 (0)?, 1667 (15), 2732 (3), 2848 (10), 2867 (12), 2896 (18), 2931 (14), 2959 (10), 2995 (5).

Voraussage *n-Decen-5 trans*.

210 (3), 246 (2), 339 (5), 423 (2), 467 (2), 488 (3), 729 (0), 746 (2), 809 (2), 824 (7) *d*, 873 (3), 895 (5), 931 (3), 995 (0), 1023 (4), 1054 (7), 1104 (7), 1154 (1), 1221 (3) *d*, 1303 (9), 1376 (3), 1437 (9), 1456 (8), 1671 (10), 2734 (3), 2855 (13), 2874 (15), 2909 (14), 2936 (11), 2962 (8), 3001 (4).

n-Undecen-1 (Frn. 5).

218 (4), 254 (3), 296 (1), 427 (4), 461 (0), 525 (1), 582 (0), 628 (2), 672 (0), 727 (0), 776 (1), 830 (2), 858 (1), 883 (2), 907 (4), 945 (0), 993 (1), 1035 (1), 1062 (4), 1080 (4), 1116 (3), 1166 (0), 1298 (9), 1415 (4), 1438 (6), 1456 (4), 1641 (9), 2722 (3), 2850 (5), 2888 (6), 2900 (6), 2931 (5), 2957 (2), 2998 (5), 3078 (3).

Übereinstimmung zeigt, während bei den disubstituierten Äthylenen die Situation noch durch die Möglichkeit der *cis-trans*-Isomerie erschwert wird. Die Zusammensetzung des bei der Boordschen Synthese entstehenden *cis-trans*-Gemisches ist möglicherweise weitgehend von nicht genau reproduzierbaren Synthesebedingungen abhängig. Immerhin kann bei n-Hexen-3 sehr gute Übereinstimmung mit den Werten von Carr und Walter²³ sowie von Gibson,²² die auch nach der Boordschen Methode arbeiteten, festgestellt werden. Auch bei n-Octen-2 ist die Übereinstimmung mit zwei von den vier Werten Boords gut, ebenso bei n-Octen-3, während bei dem nach der Boordschen Darstellungsweise synthetisierten n-Octen-4 auch nach zweimaliger Destillation die gefundenen Werte noch stark mit den Literaturangaben differieren. Bei 2-Methylhepten-3 ist die Übereinstimmung mit der allerdings vereinzelt dastehenden Literaturangabe (Boord) nicht besonders gut. Natürlich ist ein Vergleich mit nach derselben Darstellungsweise synthetisierten Präparaten nur von beschränktem Wert. Gegenüber den nach der Acetylenmethode dargestellten Olefinen liegen die Werte der nach Boord hergestellten etwas höher, als es der Zusammensetzung der geometrischen Isomeren entspräche, das ist aber wohl teilweise darauf zurückzuführen, daß die Hydrierung mit Raney-Nickel keine sehr reinen Olefine (*cis*) ergibt, wobei sich Verunreinigung mit gesättigtem Kohlenwasserstoff in niedrigen Werten auswirken würde.

Auch bei den nach der Acetylenmethode dargestellten Olefinen, n-Octen-4, n-Decen-5 *cis* und *trans* kann die Übereinstimmung mit den Werten Campbells in Anbetracht der geringeren Trennwirkung unserer Kolonne — bei dieser

Darstellungsweise kommt wegen der Verunreinigung des Endproduktes mit dem entsprechenden Alkan und Alkin der Destillation besondere Bedeutung zu — als befriedigend bezeichnet werden.

Die Werte für die Molekularrefraktion (Tabelle 2) liegen bei den höheren α -Olefinen erwartungsgemäß um ein geringes über den nach den Eisenlohr-schen Daten errechenbaren theoretischen Werten. Die Differenzen, bezogen auf die aliphatische CH_2 -Gruppe, 0,0156 (Octen-1), 0,0158 (n-Nonen-1), 0,0154 (n-Undecen-1), stimmen gut mit jenen überein, die von Ceuterick³⁵ und Barbier und Hoffmann³⁶ durch Messungen an den homologen Reihen der Methylketone (+ 0,021) und α -Methylnitrile (+ 0,013) gefunden wurden. Ob die um geringes abweichenden Werte von n-Hexen-1 und n-Hepten-1 auf geringfügige Verunreinigungen oder auf die Diskontinuitäten bei Beginn einer homologen Reihe zurückzuführen sind, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Die Molekularrefraktion von 6-Methylhepten-1 ist erwartungsgemäß praktisch identisch mit dem Wert für n-Octen-1, und bei den übrigen Olefinen liegen in Übereinstimmung mit der Erfahrung bei den Acetylenen (Auwers³⁷) die Werte um so höher, je weiter die Doppelbindung ins Innere der Kette rückt. Erwartungsgemäß liegt auch der Wert für trans-Decen-5 höher als der des cis-Isomeren. Deutlich fällt auch hier wieder der viel zu tief liegende Wert für n-Octen-4 (Boord, Frn. 7) heraus. Einem der Literatur entnommenen Wert von 3-Methylhepten-3 zufolge scheint eine Verunreinigung mit diesem Kohlenwasserstoff vom Standpunkt der Molekularrefraktion unwahrscheinlich. Die am Ende der Tabelle angeführten Werte, die aus den Schmidtschen Daten berechnet wurden, liegen auf Grund ihres hohen Brechungsexponenten ungewöhnlich hoch.

Tabelle 4. Linien, die nicht mit den theoretischen Erwartungen für n-Octen-4 übereinstimmen.

Frn. 7	Frn. 6	Frn. 3	Trans
230 (3)	272 (1)?		223 (1)
360 (7)	428 (1) 516 (1)		330 (1) 432 (1)
755 (6)	929 (0)		755 (0)
1013 (1)	1009 (0)	1006 (1)	1012 (1)
1065 (3)	1064 (1)	1063 (1)	1068 (2) 1137 (0)
1169 (2)		1181 (1)	
1231 (6)	1231 (2)		
1348	1337 (2)	1328 (1) 1404 (0)?	1336 (1) 1356 (1)

³⁵ Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 545 (1936).

³⁶ Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 565 (1936).

³⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1636 (1935).

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.

In den Fällen, bei denen durch die Ramananalyse starke Verunreinigungen festgestellt werden konnten, z. B. n-Octen-4 nach beiden Darstellungsarten, konnte dieser Befund im Falle der nach *Boord* synthetisierten Proben durch die Messung der physikalischen Daten sowie durch den Destillationsverlauf eindeutig bestätigt werden. Im Falle des n-Octen-4 trans hingegen spricht zwar der Destillationsverlauf für eine Verunreinigung mit einer schwer abtrennabaren Substanz, die Werte für die reinste Fraktion liegen hingegen durchaus in dem zu erwartenden Bereich.

Die Aussage des Ramanspektrums basiert auf verschiedenen Fremdlinien, wobei besonders die Linie bei 1338, die bei allen vier Proben in stark wechselnder Intensität gefunden wurde, auf ein trisubstituiertes Äthylen, wahrscheinlich 3-Methylhepten-3, eventuell ein anderes verzweigtes Octen hinweist. Mit diesem speziellen Befund stehen allerdings die anderen physikalischen Daten nicht in Einklang, da sich trisubstituierte Äthylene im Gegensatz zu den gemessenen Werten durch einen besonders hohen Brechungsexponenten auszeichnen. Der bei dem *Boordschen* Produkt besonders tief liegende Wert der Molekularrefraktion würde überhaupt für eine nicht aus Octen bestehende Verunreinigung sprechen. Eine Verunreinigung durch ein trisubstituiertes Äthylen ist auch unwahrscheinlich, weil sich gerade die Synthese dieses Olefintypus mittels der *Boordschen* Methode als praktisch undurchführbar erwiesen hat. Wenn also bei der Synthese der Ausgangssubstanz, n-Valeraldehyddiäthylacetal, eine, bei einer *Grignard*-Reaktion unwahrscheinliche, stark Umlagerung eingetreten wäre, so hätte sich das wahrscheinlich noch immer nicht in einer so starken Verunreinigung des Endproduktes mit 3-Methylhepten-3 ausgewirkt, wie man es dem Spektrum nach annehmen müßte. Will man also den Charakter von 1338 als Fremdlinie aufrechterhalten, so bliebe nur die Erklärung einer besonders leichten Isomerisierbarkeit von n-Octen-4 unter den Bedingungen der *Boordschen* Synthese. Bei n-Octen-4 trans könnte die hier abweichend von den übrigen Olefinen erfolgte Säurebehandlung (s. frühere Mitteilung¹⁶) verantwortlich gemacht werden.

Bei den nach der Allylbromidmethode dargestellten Olefinen haben sich in manchen Fällen schwache Linien in den Spektren gefunden, die auf eine eventuelle Verunreinigung mit verzweigten α -Olefinen hindeuten. Gegebenenfalls dürfte es sich hierbei um eine Verunreinigung vom Ausgangsmaterial handeln, da eine Isomerisierung erfahrungsgemäß auch von einer Verlagerung der Doppelbindung, die in den Spektren leicht festzustellen gewesen wäre, begleitet ist. Bei den geringen Unterschieden der entsprechenden Olefine in ihren übrigen physikalischen Daten konnte sich eine geringfügige Verunreinigung bei deren Messung

nicht eindeutig auswirken. Jedenfalls konnte der sichere Beweis erbracht werden, daß entgegen der Behauptung von *Asinger*⁶ mit der Allylbromidmethode α -Olefine dargestellt werden können, die innerhalb einer Fehlergrenze von rund 1% frei von β -Isomeren sind. Auch für eine Verunreinigung des n-Hepten-1 mit Allylbromid, die unter Umständen wegen des nahe liegenden Siedepunktes zu befürchten gewesen wäre,¹⁶ ergaben sich aus dem Spektrum keine Anhaltspunkte.

Bei den Spektren der nach der Acetylenmethode dargestellten Olefine ist zunächst festzustellen, daß sich eine Verunreinigung mit entsprechendem Alkan oder Alkin in keinem Fall nachweisen ließ. Besonders die Dreifachbindung hätte sich schon bei geringen Mengen (1%) bemerkbar machen müssen. Hingegen konnten bei n-Decen-5 trans einige schwache Linien verzeichnet werden, die auf eine eventuelle geringfügige Verunreinigung mit n-Decen-1 hindeuten. Eine Isomerisierung eines Olefins in dieser Richtung ohne dem Auftreten verzweigter Zwischenprodukte in wesentlich höheren Konzentrationen widerspricht nun allen Erfahrungen über die Lage des Isomerengleichgewichts, andererseits ist gerade die Aussage über die endständige Doppelbindung die sicherste der Ramananalyse. Das Ausgangsmaterial kann in diesem Fall unmöglich für das Auftreten solcher Isomeren verantwortlich gemacht werden. Die Arbeiten von *Faworsky*³⁸ über den Einfluß alkoholischer KOH auf Acetylene deutet darauf hin, daß auch hier die Gleichgewichtslage ähnlich der bei den Olefinen ist. Hingegen scheint mittels Natrium (*Faworsky*³⁹) und Natriumamid (*Bourquel*⁴⁰) eine Verschiebung der Dreifachbindung nach außen, unter Beibehaltung der geraden Kette — über das Natriumacetylid —, möglich zu sein, und eine solche wäre auch unter den Synthesebedingungen denkbar.

Sollten die bei n-Decen-5 cis im Ramanspektrum auftretenden Anzeichen für Verunreinigung mit verzweigtem Olefin sich als stichhaltig erweisen, was erst bei besserer Kenntnis der in Betracht kommenden Spektren geklärt werden kann, so könnte man auf eine schwache isomerisierende Wirkung des Raney-Nickels schließen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß auf Grund der übereinstimmenden Aussage von Ramanspektren, Dichten und Brechungsexponenten der Schluß gezogen werden kann, daß alle drei der angewandten Darstellungsweisen für Olefine, *Boardsche*, Acetylen- und, entgegen anderweitigen Behauptungen auch Allylbromidmethode, bei entsprechender Fraktionierung im allgemeinen weitgehend isomerenfreie Produkte ergeben. Der eine Ausnahme bildende Fall des n-Octen-4 bedarf noch einer weiteren Klärung.

³⁸ J. prakt. Chem. **37**, 392 (1888).

³⁹ J. Soc. physikochim. Russ. **19**, 427 (1887).

⁴⁰ Ann. Chimie (10) **3**, 205 (1925).