

Zur Kenntnis der Olefine, insbesondere der Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat.

Von
F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der
Technischen Hochschule Wien.

(*Eingelangt am 28. Juni 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Okt. 1951.*)

Die Tatsache, daß bei Reaktionen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid und auch bei solchen mit aktivem Aluminium¹ eine Isomerisierung der beteiligten Alkylreste eintritt, ist ebenso bekannt wie die Leichtigkeit, mit der in Olefinen eine Verschiebung der Doppelbindung erfolgt. Es wird aber auch berichtet, daß z. B. Buten-(2) mit Aluminiumchlorid andere Polymerivate als Buten-(1) liefert², es kann also in diesen Fällen nur eine geringfügige Verschiebung der Doppelbindung vor erfolgter Polymerisation eingetreten sein.

Die Absicht festzustellen, ob Olefine, soweit sie sich dabei nicht polymerisieren, von Aluminiumchlorid isomerisiert werden, war der Anlaß dieser Arbeit. Es wurden erst Hexadecene auf ihre Zusammensetzung untersucht und dann so mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt, daß sie nur teilweise polymerisiert wurden; das verbliebene Monomere wurde abgetrennt und abermals die Zusammensetzung ermittelt. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen Hexadecenen durchgeführt, von denen bekannt war, daß sie durch schonende Dehydratisierung von Hexadecanol-(4) bzw. Hexadecanol-(8) dargestellt worden waren und daher voraussichtlich unverzweigte Ketten hatten.

Eine die Kette an der Doppelbindung spaltende Oxydation lieferte aus diesen beiden Hexadecenen zwei ebenfalls voneinander verschiedene Fettsäuregemenge. Die Zusammensetzung dieser einzelnen Säuregemenge

¹ V. Prey, Mh. Chem. 81, 760 (1950).

² F. W. Sullivan, Jr. V. Voorhees, A. W. Neeley und R. V. Shankland, Ind. Engng. Chem. 23, 604 (1931). — H. Zorn, Schriften d. dtshch. Akad. d. Luftfahrtforschung, H. 9, 71 (1939). — H. Koch und F. Hilberath, Brennstoff-Chem. 23, 67 (1942).

wurde nur wenig verändert, wenn auf die Olefine wasserfreies Aluminiumchlorid eingewirkt hatte. Es war also zumindest im nicht polymerisierten Olefin durch das Aluminiumchlorid keine wesentliche Verschiebung der Doppelbindung bewirkt worden. Da anderseits von recht unterschiedlichen Olefinen — wohl gleicher Kettenlänge, aber verschiedener Lage der Doppelbindung — ausgegangen wurde, konnte nicht von vornherein ein durch isomerisierende Agenzien sich nicht mehr wesentlich änderndes Isomerengleichgewicht vorgelegen haben.

Zur Feststellung der Lage der Doppelbindung kam in Anbetracht der Kettenlänge die *Raman*-Analyse nicht in Frage. Zufolge des Vorliegens von bisher nur kaum beschriebenen Isomeren schied auch die Kennzeichnung durch Darstellung von Derivaten (Dibromiden etc.) aus. So erschien in diesem Fall die oxydative Sprengung der Doppelbindung nach einem der bekannten Verfahren und anschließende Isolierung der Spaltstücke am geeignetsten. Es wurde daher mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung oxydiert. Aus den Ergebnissen der Oxydation des Hexadecens mit vorwiegend nahe der Molekülmitte gelegener Doppelbindung (vgl. Tabelle 1 und 2) ist nun ersichtlich, daß zuwenig langkettige Fettsäuren dabei anfielen und diese durchaus nicht in stöchiometrischem Verhältnis zu den jeweils zugehörigen niederen Fettsäuren standen. Es lag der Verdacht nahe, daß teilweise oxydativer Abbau der Fettsäuren erfolgte, insbesonders da in jüngster Zeit ähnliche Beobachtungen auch bei der Ozonisierung gemacht wurden und gegen deren Zuverlässigkeit deshalb Bedenken bestehen³. Für meine Untersuchung, bei der nur wesentliche Verschiebungen der Doppelbindung festgestellt werden sollten, war die Zuverlässigkeit der Permanganatoxydation sicher hinreichend, da die hier notwendige Analyse des resultierenden Gemisches homologer Fettsäuren an und für sich größere Mängel aufweist. Im allgemeinen ist die Brauchbarkeit der Permanganatoxydation in Acetonlösung meines Wissens aber bisher nur wenig überprüft worden, weshalb diesbezüglich Untersuchungen in diesem Zusammenhang durchgeführt wurden⁴.

Am geeignetsten erschien dafür die Oxydation eines einheitlichen Olefins, dessen Struktur durch *Raman*-Analysen überprüft werden konnte und das bei der Oxydation nicht eine Fettsäure, sondern eine der gut kristallisierenden Dicarbonsäuren ergeben mußte, in denen Verunreinigungen leichter erkennbar sind. Deshalb wurde das Dodekadien-(1,11) gewählt und dargestellt.

³ Vgl. *H. Seifert*, Mh. Chem. **79**, 198 (1948).

⁴ *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 6. Aufl., S. 323f., Wien: Springer-Verlag, 1938, weist bereits darauf hin, daß die Oxydation mit $KMnO_4$ nicht immer zuverlässig ist und zitiert die diesbezügliche, allerdings recht spärliche Literatur.

Die Dimagnesiumverbindung des 1,6-Dichlorhexans wurde dazu mit Allylchlorid umgesetzt, wie kürzlich auch von *A. D. Petrov* und Mitarbeiter⁵ beschrieben wurde. Nach neueren Mitteilungen⁶ war eine Isomerisierung nicht zu befürchten. Weiters zeigte sich, daß die bereits von *J. v. Braun*⁶ bei α, ω -Dihalogeniden beobachtete Nebenreaktion bei konzentrierteren Reaktionslösungen wesentlich stärker auftrat, nach der teilweise zwei oder mehrere Dimagnesiumverbindungen unter „Kondensationspolymerisation“ sich vereinigen, die dann ebenso mit Allylchlorid reagieren.

Das Dodekadien-(1,11) wurde durch *Raman*-Analyse auf Reinheit geprüft. Die Auswertung geschah auf Grund der von *J. Goubeau* und Mitarbeiter⁷ gegebenen umfassenden Angaben. Es schienen dabei weder mittelständige Doppelbindungen noch Kettenverzweigungen auf. Es konnten diese daher nicht mehr als 5% betragen haben, entsprechend der Empfindlichkeit der verwendeten Geräte.

Um weiteren Einblick in den Oxydationsvorgang zu gewinnen, wurde das gebildete Kohlendioxyd, das vom gleichzeitig gebildeten freien Alkali gebunden wurde, bestimmt.

Aus Dodekadien-(1,11) wurde stets nur etwa 65% der berechneten Menge Sebacinsäure gebildet, die übrigen Oxydationsprodukte blieben in Wasser gelöst und mußten mit Äther daraus extrahiert werden. Identifiziert wurde neben beträchtlichen Mengen Essigsäure Azelainsäure. Das Ergebnis der *Raman*-Analyse sprach dagegen, daß letztere von beigemengtem β -Olefin stamme, auffällig war weiters, daß bei der Oxydation um $\frac{1}{3}$ zuviel CO_2 resultierte (β -ständige Doppelbindungen müßten ja die CO_2 -Bildung vermindern). Das Plus an CO_2 sowie die Essigsäure sind nicht nur durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Aceton entstanden, dies haben entsprechende Blindversuche bewiesen. Auch war in den Oxydationsprodukten keine Oxalsäure nachweisbar, die nach *H. Fournier* bzw. *E. Witzmann*⁸ bei Oxydation von Aceton mit KMnO_4 in Gegenwart von Alkali in äquivalenter Menge zum gebildeten CO_2 auftritt. Weiters erfolgte in Acetonlösung durch Kaliumpermanganat auch kein Abbau oder sonstige Veränderung von reiner Sebacinsäure, es sind daher die gefundenen Nebenprodukte nicht die Folge einer nachträglichen Veränderung derselben.

⁵ *A. D. Petrov* und *M. A. Chel'tsova*, Bull. Acad. sci. URSS. Classe sci. chim. 1940, 267.

⁶ *J. v. Braun* und *W. Sobecki*, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1918 (1911).

⁷ *J. Goubeau*, *E. Köhler*, *E. Lell*, *M. Nordmann* und *E. Tschentscher*, Beih. Nr. 56 z. Angew. Chem. (1948). — Vgl. auch *J. Goubeau* und *H. Seifert*, Mh. Chem. 79, 469 (1948).

⁸ *H. Fournier*, Bull. Soc. chim. France (4) 3, 259 (1908). — *E. J. Witzmann*, J. Amer. chem. Soc. 39, 2657 (1917).

Tabelle 1. Oxydation der Hexadecene.

Fraktion		Zusammensetzung der Fettsäurefraktionen			
Torr	° C	g	gef. S. Z. mg KOH/g	entspricht g	ber. S. Z. Fettsäure
25,9 g C₁₆H₃₂ (aus Hexadecanol-(4)) vor AlCl₃-Behandlung mit 100 g KMnO₄ in 1 l Aceton zu 21,8 g Fettsäure und 0,9 g Neutralöl.					
1	48—93	2,45	528,4	1,67	Valerian
				0,78	Capron
1	93—123	1,74	373,5	0,96	Capryl
				0,78	Pelargon
1	123—133	7,45	294,0	4,91	Undecyl
				2,54	Laurin
1	133—143	5,32	276,1	4,16	Laurin
				1,16	Tridecyl
1	143—149	4,88	263	0,32	Laurin
				4,88	Tridecyl
			21,84		
24,3 g C₁₆H₃₂ (aus Hexadecanol-(4)) nach AlCl₃-Behandlung mit 84 g KMnO₄ in 800 ccm Aceton zu 16,27 g Fettsäure und 2,1 g Neutralöl.					
9	122—132	0,6	523,6	0,37	Valerian
				0,23	Capron
9	132—152	0,9	323,7	0,82	Caprin
				0,08	Undecyl
1,5	132—138	2,1	306,7	0,47	Caprin
				1,63	Undecyl
1,5	138—143	3,8	272,6	2,24	Laurin
				1,56	Tridecyl
1,5	143—148	4,1	258,4	3,24	Tridecyl
				0,85	Myristin
1,5	148—154	2,0	267,0	0,57	Laurin
				1,43	Tridecyl
Rückstand		0,6	226,4	0,36	Pentadecyl ...
				0,24	Palmitin
			14,1		
30 g C₁₆H₃₂ (aus Hexadecenol-(8)) vor AlCl₃-Behandlung mit 100 g KMnO₄ in 1 l Aceton zu 21,0 g Fettsäure und 9,7 g Neutralöl.					
2	85—94	3,54	442,2	0,75	Capron
				2,79	Önanth
2	94—102	9,03	406,4	3,68	Önanth
				5,35	Capryl
2	102—110	3,8	380,2	2,79	Capryl
				1,01	Pelargon
2	110—116	4,67	342,2	2,62	Pelargon
				2,05	Caprin
			21,04		

* Es dürfte aber nicht eine Säure C₁₅H₃₂COOH vorliegen, sondern die S. Z. nur durch beigemengtes Unverseifbares erniedrigt sein. Vgl. Anm. 13.

Fortsetzung der Tabelle 1.

Fraktion		Zusammensetzung der Fettsäurefraktionen				
Torr	° C	g	gef. S. Z. mg KOH/g	entspricht		ber. S. Z.
				g	Fettsäure	
25,8 g $C_{16}H_{32}$ (aus Hexadecanol-(8)) nach $AlCl_3$ -Behandlung mit 90 g $KMnO_4$ in 1 l Aceton zu 24,7 g Fettsäure und 0,8 g Neutralöl.						
1,5	75—84	2,1	483,2	0,06	Valerian	549
1,5	84—93	5,4	436,7	2,04	Capron	483
1,5	93—102	7,84	406,4	0,60	Capron	483
1,5	102—112	5,35	368,9	4,80	Önanth	431
0,2	87—100	1,5	333,2	3,25	Önanth	431
Rückstand		1,3	217,8	4,59	Capryl	389
			23,49	2,32	Capryl	389
				3,12	Pelargon	355
				0,39	Pelargon	355
				1,16	Caprin	326

Neben Dodekadien-(1,11) wurden Hexadekadien-(2,4)⁹ und Penta-decen-(1) in gleicher Weise behandelt. Die Ausbeuten an Laurin- bzw. Myristinsäure entsprechen nur im letzteren Falle besser. Die gebildete CO_2 -Menge war besonders bei Hexadekadien wieder zu hoch. Auffällig war, daß auch bei der Oxydation des Pentadecen-(1) beträchtliche Mengen Essigsäure anfielen.

Die bisher ausgeführten Versuche, von denen die wesentlichsten hier mitgeteilt wurden, zeigen deutlich eine gewisse Ungenauigkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung an, die offensichtlich nicht lediglich aus der Isolierung und Analyse der Oxydationsprodukte resultiert. Das in zu großer Menge gefundene Kohlendioxyd, der erhöhte Anteil an niederen Säuren im Fettsäuregemisch und auch die bei Oxydation des Dodekadien-(1,11) gefundene Azelainsäure ließen sich sofort erklären, wenn man annimmt, daß zu einem gewissen Bruchteil ähnlich wie von Selendioxyd¹⁰ die der Doppelbindung benachbarte CH_2 -Gruppe angegriffen wird. Eine in kleinem Maße eintretende Hydroxylierung derselben würde, wie leicht einzusehen ist, eine weite Folge von Nebenreaktionen und Nebenprodukten nach sich ziehen. Es sind daher nunmehr Versuche im Gange, diese zunächst hypothetischen Zwischenprodukte zu fassen, bzw. ihr Auftreten zu beweisen, worüber gegebenenfalls berichtet werden wird.

⁹ Vgl. *F. Drahowzal*, Mh. Chem. 82, 767 (1951).

¹⁰ Vgl. *G. Stein*, Chemie 54, 146 (1941).

Die *Raman*-Aufnahme wurde vom Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien durchgeführt und ausgewertet, dafür sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Tabelle 2. Aus der Oxydation der Hexadecene ermittelte Zusammensetzung.

$C_{16}H_{32}$ g	Erhaltene Fett- säure	g	Entspricht	g	A	B
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(4) vor $AlCl_3$ -Behandlung.						
25,9	Valerian	1,67	Hexadecen-(5) .	3,7	14,8	15,8
	Capron	0,78	Hexadecen-(6) .	1,5	6,0	6,4
	Pelargon	0,78	Hexadecen-(7) .	1,1	4,4	4,7
	Capryl	0,96	Hexadecen-(8) .	0,75	3,0	3,2
	Undecyl	4,91	Hexadecen-(5) .	5,91	23,6	25,02
	Laurin	7,02	Hexadecen-(4) .	7,86	31,4	33,5
	Tridecyl	6,04	Hexadecen-(3) .	6,32	25,3	27,0
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(4) nach $AlCl_3$ -Behandlung.						
24,3	Valerian	0,37	Hexadecen-(5) .	—	—	—
	Capron	0,23	Hexadecen-(6) .	0,45	2,0	3,1
	Caprin	1,30	Hexadecen-(6) .	1,69	7,6	11,6
	Undecyl	1,70	Hexadecen-(5) .	2,05	9,3	14,1
	Laurin	2,81	Hexadecen-(4) .	3,15	14,2	21,6
	Tridecyl	6,22	Hexadecen-(3) .	6,52	29,5	44,7
	Myristin	0,85	Hexadecen-(2) .	0,83	3,75	5,7
	Pentadecyl	0,36	Hexadecen-(1) .	0,33	1,5	2,3
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(8) vor $AlCl_3$ -Behandlung.						
30,0	Capron	0,75	Hexadecen-(6) .	1,44	7,1	7,15
	Önanth	6,47	Hexadecen-(7) .	11,15	54,9	55,3
	Capryl	8,14	Hexadecen-(8) .	6,34	31,2	31,5
	Pelargon	3,63	Hexadecen-(7) .	5,15	25,3	25,6
	Caprin	2,05	Hexadecen-(6) .	2,67	13,1	13,25
$C_{16}H_{32}$ aus Hexadecanol-(8) nach $AlCl_3$ -Behandlung.						
25,8	Valerian	0,06	Hexadecen-(5) .	0,13	0,52	0,53
	Capron	2,64	Hexadecen-(6) .	5,14	20,5	21,0
	Önanth	8,05	Hexadecen-(7) .	13,78	55,0	56,3
	Capryl	6,91	Hexadecen-(8) .	5,37	21,5	22,0
	Pelargon	3,51	Hexadecen-(7) .	4,98	19,9	20,4
	Caprin	1,16	Hexadecen-(6) .	1,51	6,0	6,2

A = % des eingesetzten Hexadecens, abzüglich dem angefallenen Neutralöl.

B = % des Hexadecens, das entsprechend der angefallenen Fettsäremenge oxydiert wurde; errechnen sich für ein Isomeres zwei verschiedene Werte (z. B. aus Önanth- und Pelargonsäure), so wurde zur Summenbildung jeweils der größere Wert herangezogen.

Tabelle 3. Oxydation anderer Substanzen.

Oxydierte Substanz	g	g gebildetes CO ₂		Erwartete Säure	g		% d. Th.	Anmerkung
		ber.	gef.		ber.	gef.		
Aceton allein . . .	1000	—	0,926	—	—	—	—	m. 8 g KMnO ₄ 5 Tage bei 35°
Pentadecen-(1) .	25,6	5,36	7,78	Myristin	27,7	22,5	81	108 g KMnO ₄ (theor. 61,1)
Dodecadien-(1,11)	15,0	7,9	10,9	Sebacin.	18,2	11,9	65,3	143 g KMnO ₄ (theor. 95), 6 g Neben- produkt*
Hexadeca- dien-(2,4)	15,3	6,1	8,9	Laurin	13,7	10,1	74	5% Tridecyl- säure, keine Bildung von Oxalsäure

* Von einer Probe der durch Ätherextraktion gewonnenen 6 g Nebenprodukt wurde am *Kofler*-Tisch 23mal die eutektische Schmelze abgesaugt und so Kristalle vom Schmp. 104 bis 106° erhalten. Mischschmp. mit Azelainsäure (vom Reinschmp. 106,3°): 104 bis 106°.

Experimenteller Teil.

Als homogenisierendes Lösungsmittel wurde bei der Oxydation stets Aceton verwendet. Es reagierte aber nicht nur handelsüblich reines Aceton, sondern auch ein von „*Mallinckrodt*“ als „Analytical Reagent“ bezogenes Präparat dermaßen stark, daß es nicht einfach durch Kochen mit überschüssigem KMnO₄ stabilisiert werden konnte. Es mußte erst mittels einer 75 cm hohen Füllkörperkolonne (Rücklaufverh. 1 : 35) fraktioniert werden, ehe einige Stdn. mit KMnO₄ unter Rückfluß sieden gelassen und davon abdestilliert wurde. Auch das so vorbehandelte Aceton war nicht absolut beständig gegen KMnO₄.

Die Oxydation wurde in einem mit Rückflußkühler, Thermometer, KPG-Rührer (vgl. Darstellung des Hexadecen-(2)-ol-(4)⁹) und Einwurfstutzen versehenen Vierhals-Schliffkolben ausgeführt. Der Rückflußkühler war mit einem Natronkalkrohr versehen. Das KMnO₄, das 2,10 mg CO₂/g enthielt, wurde im Achatmörser feinst gepulvert und so in die Acetonlösung (etwa 1 bis 1,3 l) des Olefins eingetragen, daß stets nur wenig überschüssiges Permanganat vorhanden war. Die Temp. wurde bei 35° gehalten. Die Zugabe wurde eingestellt, wenn die Permanganatfärbung 10 Stdn. bestehen blieb. Sie wurde durch einige weitere Tropfen (0,3 g) Olefin zum Verschwinden gebracht. Bei solcher Arbeitsweise war stets ein KMnO₄-Überschuß erforderlich ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der ber. Menge).

Das Aceton wurde abdestilliert und der Rückstand (Manganschlamm) mit heißem Wasser erschöpfend extrahiert. Mit einem aliquoten Teil der erhaltenen Lösung wurde die CO₂-Bestimmung¹¹ ausgeführt, der Rest wurde

angesäuert und, nachdem die sich dabei abscheidenden Säuren abgetrennt worden waren, die währ. Lösung im kontinuierlichen Flüssigkeitsextraktor von H. Suida und Mitarbeiter¹² mit Äther einige Tage extrahiert. Der Ätherrückstand enthielt nur bei der Oxydation des Dodekadien-(1,11) außer Essigsäure und eventuell Homologen derselben noch beträchtliche Mengen anderer Substanzen, die nicht mit den bei obigem Ansäuern sofort anfallenden Säuren identisch waren. Zur Erfassung eventuell im Manganschlamm verbliebener Säuren wurde dieser mit währ. SO_2 , Sulfit oder Oxalsäure zersetzt, angesäuert und restliche Carbonsäuren mit Äther aufgenommen. Beträchtliche Mengen waren aber nur nach der Oxydation des Pentadecen-(1) darin verblieben, bei der die Extraktion mit Wasser Schwierigkeiten machte. Zur Ermittlung des gebildeten CO_2 wurde hier nach der Oxydation unter CO_2 -Ausschluß abfiltriert, restliches Lösungsmittel aus dem Rückstand im Vak. verjagt, mit Wasser versetzt und CO_2 wie vorher bestimmt. Da bei dem dabei nötigen Kochen mit verd. HCl Myristinsäure unter merklicher CO_2 -Bildung mit dem Manganschlamm reagierte, mußte unter gleichen Bedingungen ein Blindversuch ausgeführt werden. Dafür wurde das von einem Oxydationsversuch erhaltene Manganschlamm-Fettsäuregemisch verwendet, aus dem durch Ansäuern und Aufkochen gebundenes CO_2 bereits verjagt worden war. Im Aceton war praktisch kein Alkalikarbonat gelöst.

Die bei der Oxydation erhaltene Sebacinsäure war nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmelzpunktsrein (Schmp. 133 bis 134°, S. Z. ber. 278,1, gef. 276,1). Von den erhaltenen Fettsäuren mußten dagegen unbedingt nach Spitz und Höning Unverseifbares abgetrennt werden, da sie stets im gleichen Siedebereich liegende Neutralkörper enthielten. Die so gereinigten Fettsäuren wurden im Vak. fraktioniert und von den einzelnen Fraktionen die Säurezahlen ermittelt, aus denen die Zusammensetzung unter der Annahme berechnet wurde, daß nur die beiden der jeweils gefundenen Säurezahl benachbarten Fettsäuren in der betreffenden Fraktion enthalten seien¹³. Zufolge Wasserlöslichkeit und Flüchtigkeit der niederen Fettsäuren wurden nur die höheren quantitativ erfaßt, so konnte auch die Valeriansäure nur zum Teil isoliert werden.

Behandlung von Hexadecen mit AlCl_3 .

250 g Hexadecen (Sdp., 145 bis 146°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4425$, aus Hexadecanol-(4)) wurden mit 175 ccm CCl_4 verdünnt, auf 5° abgekühlt und mit 7,5 g im Vak. sublimiertem AlCl_3 versetzt. Es wurde 200 Stdn. bei 15° gerührt, 175 ccm Wasser zugesetzt und noch weitere 2 Stdn. durchmischt. Von der währ. Phase abgetrennt, wurde gründlich mit verd. HCl und schließlich mit Wasser chlorfrei gewaschen, getrocknet und CCl_4 abdestilliert. Anschließend wurden bei 10 Torr die von 140 bis 160° übergehenden Anteile (115 g) übergetrieben und daraus durch Fraktionierung 29 g Hexadecen vom Sdp., 142 bis 145° wiedergewonnen.

¹¹ Nach Fresenius-Classen, vgl. R. Strebinger, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Bd. I, S. 30. Wien: F. Deuticke. 1936.

¹² H. Suida und G. Wagner, Öl und Kohle 39, 615 (1943).

¹³ Die Trennung nach Spitz und Höning ist aber nie ganz vollkommen und bereits geringfügige Beimengungen an Unverseifbarem in den Fettsäurefraktionen verschieben die aus den S. Z. errechneten Ergebnisse bedeutend, wie man sich leicht durch Rechnung überzeugen kann.

Das aus Hexadecanol-(8) dargestellte Hexadecen wurde in gleicher Weise behandelt. 200 g Hexadecen (Sdp.₉ 142 bis 143°, $n_D^{20} = 1,4426$) in 100 ccm CCl_4 bei + 5° mit 6 g AlCl_3 versetzt, 200 Stdn. bei 15° wie oben gerührt und aufgearbeitet, ergab 26,3 g Hexadecen vom Sdp.₁₀ 145 bis 146°, $n_D^{20} = 1,4439$.

Darstellung von Dodekadien-(1,11).

Nach der bei Hexadecen-(2)-ol-(4) beschriebenen Arbeitsweise⁹ wurde aus 337 g (2,2 Mol) 1,6-Dichlorhexan (Sdp., 77 bis 78°, ber. Cl 45,7, gef. Cl 45,4) und 146 g (6 Mol) Magnesiumgrieß unter Verwendung von 11 Äther die Grignardsche Verbindung dargestellt. Dann wurde in N_2 -Atmosphäre von nicht umgesetztem Mg in einen gleichen 2-l-Vierhalskolben abgegossen und mit 315 g Allylchlorid (Sdp.₇₅₆ 44,8 bis 45°) gekuppelt.

Wie üblich aufgearbeitet und destilliert, wurden bloß 119 g einer allerdings fast chlorfreien Fraktion erhalten, die bei 9 Torr von 80 bis 95° übergingen, während 104 g höhersiedender Rückstand verblieben, der wie der Vorlauf beträchtlich Cl enthielt. Das Destillat wurde einige Tage über Na-Draht in der Kälte stehen gelassen und filtriert. Abermals fraktioniert, wurden 101 g Dodekadien-(1,11) erhalten (Sdp.₉ 80,7 bis 81,2°, $d_4^{20} = 0,7671$, $n_D^{20} = 1,4401$; A. D. Petrov und Mitarbeiter⁴: Sdp., 80 bis 83°, $d_4^{20} = 0,7702$, $n_D^{20} = 1,4400$).

Die Destillation des verbliebenen Rückstandes ließ deutlich zwei größere Fraktionen erkennen, die offenbar einer der Kupplung mit Allylchlorid vorangegangenen Di- bzw. Trimerisierung der Grignard-Verbindung entstammten. (Es destillierten bei 1 Torr 43 g von 125 bis 137° über und dann bei 0,1 Torr 10,3 g von 148 bis 155°; in den übrigen Siedebereichen destillierte nur wenig über.)

Zusammenfassung.

An zwei verschiedenen Hexadecenen wurde beobachtet, daß mit wasserfreiem Aluminiumchlorid unter zur teilweisen Polymerisation führenden Bedingungen keine nennenswerte Isomerisierung erfolgt. Die zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in Acetonlösung ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde bei verschiedenen Olefinen, vor allem reinem Dodecadien-(1,11), versucht und die beschränkte Genauigkeit dieses Verfahrens festgestellt.