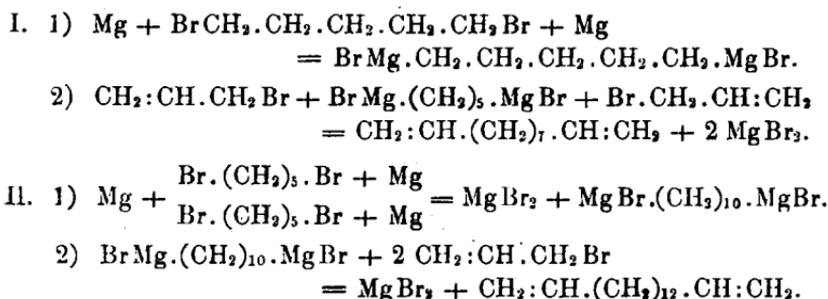


247. J. N. Reformatsky, E. Grischkewitsch-Frochtmowsky und A. Semenzow: Über $\Delta^{1.10}$ -Undekadien und $\Delta^{1.15}$ -Hexadekadien.

(Eingegangen am 15. Mai 1911.)

Da von den Kohlenwasserstoffen mit zwei weit von einander entfernten Doppelbindungen, die uns zurzeit interessieren, nur wenige bekannt sind, so unternahmen wir Versuche zur Darstellung von solchen. Wir haben bis jetzt $\Delta^{1.10}$ -Undekadien und $\Delta^{1.15}$ -Hexadekadien nach folgenden Schemen erhalten:



Die Reaktion selbst verläuft folgenderweise: Zu 10.5 g Magnesiumband wurden allmählich 50 g 1.5-Dibrompentan in ätherischer Lösung zugesetzt und nach der Auflösung des Magnesiums 55 g Allylbromid hinzugefügt, wobei ein lebhaftes Aufsieden eintrat; dann wurde bis zur Beendigung der Reaktion das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die aus dem Reaktionsprodukt nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurden unter vermindertem Druck über metallischem Natrium fraktioniert. Bei der ersten Destillation (19 mm) zerfiel das Gemisch in zwei scharf getrennte Fraktionen: einen bei 82—95° (die Hauptmenge bei 87—90°) und einen zweiten bei 140—170° siedenden Teil. Die erste Fraktion ging bei wiederholter Destillation konstant bei 76° (korr.) und 12 mm Druck über.

Der Kohlenwasserstoff $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit; Sdp. 187° (korr.) bei 755 mm; $D_4^{20} = 0.7671$; $n_d^{20} = 1.43497$, Mol.-Ref. = 51.73 (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ $\left[\frac{M}{d} \right]^{20} = 51.94$).

0.1685 g Sbst.: 0.5380 g CO_2 , 0.2034 g H_2O . — 0.2225 g Sbst.: 0.7055 g CO_2 , 0.2651 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$. Ber. C 86.84, H 13.16.
Gef. » 87.09, 86.48, » 13.41, 13.24.

Der Kohlenwasserstoff entfärbt in ätherischer Lösung 4 Atome Brom (0.5 g Kohlenwasserstoff entfärbten 1.24 g Br, anstatt 1.25 g), wobei ein dickflüssiges, farbloses Tetrabromid entsteht.

0.0938 g Sbst.: 0.1507 g AgBr. — 0.0579 g Sbst.: 0.0927 g AgBr.

$C_{11}H_{20}Br_4$. Ber. Br 67.80. Gef. 68.37, 68.12.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine krystallinische Säure, welche bei 105—107° schmilzt (Azelainsäure schmilzt bei 106°).

Die höhere Fraktion ging bei wiederholter Destillation größtenteils bei 142—147° (6 mm) über. Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{30}$ ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche im Gemisch von Schnee und Methylalkohol zu einer blättrigen, krystallinischen Masse erstarrt; die bei -14° bis -12° schmilzt. $D_4^{18} = 0.8149$; $n_d^{18} = 1.45612$; Mol.-Ref. = 74.07 (ber. für $C_{16}H_{30}$ $\left[\frac{M}{d} \right] = 74.96$).

0.1450 g Sbst.: 0.4598 g CO_2 , 0.1763 g H_2O . — 0.1528 g Sbst.: 0.4843 g CO_2 , 0.1858 g H_2O .

$C_{16}H_{30}$. Ber. C 86.49, H 13.51.
Gef. » 86.48, 86.39, » 13.51, 13.50.

Die Substanz addiert leicht 4 Atome Brom: aus 0.5 g Kohlenwasserstoff erhielten wir 1.25 g (anstatt 1.23 g) eines dickflüssigen, schwach rötlich gefärbten Tetrabromids.

0.1146 g Sbst.: 0.1605 g AgBr. — 0.1162 g Sbst.: 0.1620 g AgBr.

$C_{16}H_{30}Br_4$. Ber. Br 59.04. Gef. Br 59.60, 59.33.

Beide Kohlenwasserstoffe geben mit flüssigem N_2O_3 in Petrolätherlösung hellgrüne Additionsprodukte.

Aus 50 g Dibrompentan haben wir 9 g $C_{11}H_{20}$ und 4.5 g $C_{16}H_{30}$ bekommen.

Außer den eben beschriebenen Kohlenwasserstoffen haben wir 1.4-Dodekadien aus Trimethylenbromid, Magnesium und Allylbromid, sowie Dimethyl-dodekadien aus dem Glykol,



(Schmp. 57.5—58°), dargestellt. Die Darstellung und Untersuchung von Kohlenwasserstoffen mit weit von einander entfernten Doppelbindungen wollen wir auch ferner in Arbeit nehmen.

Kiew, Mai 1911.