

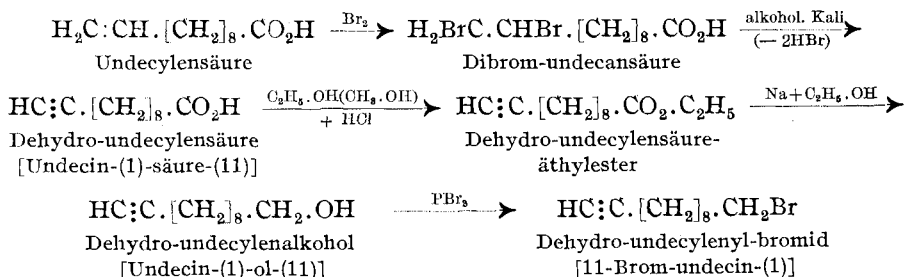
**9. A. Oskerko: Über die Darstellung von Halogen-alkinen mit von der dreifachen Bindung möglichst weit entferntem Halogen. Synthese des Dehydro-undecylenalkohols [Undecin-(1)-ols-(11)] und des Dehydro-undecylenyl-bromids [11-Brom-undecins-(1)].**

(Eingegangen am 26. Oktober 1936.)

Halogen-alkine sind bis jetzt nur wenig untersucht worden; bekannt sind nur solche, bei denen sich das Halogen in  $\alpha$ -Stellung zur dreifachen Bindung befindet. So synthetisierte Tchao-Yin-Lai<sup>1)</sup> die Reihe der Bromalkine von 1-Brom-pentin-(2), 1-Brom-hexin-(2) usw. bis 1-Brom-decin-(2) durch Einwirkung von Phosphortribromid auf die entspr. 1-Oxyalkine-(2) [Alkinole]. Toussaint und Wenzke<sup>2)</sup> erhielten 1-Jodheptin-(2) und 1-Jod-octin-(2) bei der Einwirkung von Natriumjodid auf die entspr. Bromide oder Chloride in Aceton-Lösung nach Finkelstein<sup>3)</sup>. Halogenalkine mit von der dreifachen Bindung entferntem Halogen sind bis jetzt nicht bekannt; wenig untersucht sind auch die zu ihrer Darstellung nötigen Alkohole. Verbindungen dieser Art können jedoch sowohl in theoretischer Hinsicht als auch für synthetische Zwecke von großem Interesse sein.

Zur Darstellung von Alkoholen mit großer Entfernung zwischen dreifacher Bindung und Hydroxyl wandte ich das Verfahren von Bouveault und Blanc<sup>4)</sup> an, d. h. die Reduktion der Ester von Säuren mit dreifacher Bindung mittels Natriums. Dieses Verfahren diente André und François<sup>5)</sup> zur Darstellung des Stearolalkohols; es schien mir zur Darstellung der gewünschten Alkohole besonders geeignet zu sein, da die Säuren aus den Naturprodukten leicht zugänglich sind.

Die Reduktion des Esters zum Alkohol erfolgt nicht immer glatt, sondern gibt oft zu geringe Ausbeuten. Bei mir schwankten sie zwischen 70 und 95%, je nach den Reaktionsbedingungen und den physikalischen Eigenschaften der einzelnen Alkohole. Um die Anwendbarkeit der Reaktion von Bouveault für die Darstellung von Alkoholen mit dreifacher Bindung zu prüfen, versuchte ich, einerseits den von André und François bereits beschriebenen Stearolalkohol, andererseits den in der Literatur noch unbekanntem Dehydro-undecylenalkohol nach folgendem Schema darzustellen:



Bei der Bromid-Darstellung durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Dehydro-undecylenalkohol stellten sich beträchtliche Schwierigkeiten ein, auf die ich im Versuchsteil eingehe.

1) Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 682, 1533 [1933].

2) Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 668 [1935].

3) B. **43**, 1528 [1910].

4) Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 666 [1904].

5) Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 387 [1927].

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Undecylensäure erfolgte zuerst nach dem von A. Grün<sup>6)</sup> modifizierten Verfahren von Haller<sup>7)</sup>; anstatt der von Grün angegebenen Ausbeute von 60% des angewandten Ricinolsäure-esters erhielt ich in der Regel nur 30—40%, und die schließlich erhaltene Undecylensäure war nicht völlig rein. Durch Destillation von Rizinusöl<sup>8)</sup> bei 130—150°/75—100 mm und Leiten seines Dampfes über erhitzten Bimsstein erhielt ich reine Undecylensäure (Schmp. 24°; Sdp.<sub>2-3</sub> 142—145°); Ausbeute 10% des verwendeten Rizinusöls.

Die 10.11-Dibrom-undecansäure-(1) wurde nach Krafft<sup>9)</sup> und Myddleton u. Berchem<sup>10)</sup>, die Dehydro-undecylensäure, [Undecin-(1)-säure-(11)] aus dieser nach Krafft<sup>9)</sup> bereitet. Dehydro-undecylensäure: Sdp.<sub>3</sub> 129—131°; Sdp.<sub>15</sub> 145°; Schmp. 42°. Ausbeute aus 85 g Undecylensäure: 62—65 g.

### Dehydro-undecylensäure-äthylester.

Dehydro-undecylensäure wurde mit der 3—4-fachen Menge wasserfreiem 1½—2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methyl- oder Äthylalkohol vermischt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübte sich rasch ohne Erhitzen unter Abscheidung des Esters. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, dann, nach Abdestillieren von 1/3 bis 1/2 des Alkohols, abgekühlt in das 3-fache Vol. Wasser gegossen und mit Äther extrahiert; der Äther-Rückstand ging bei 115—120°/3 mm (die Hauptmenge bei 117°) über; Ausbeute: 90% d. Th. Der Dehydro-undecylensäure-äthylester wurde in die Silber-Verbindung<sup>11)</sup> übergeführt.

0.2332 g Sbst.: 0.1378 g AgCl.

$C_{13}H_{21}O_2Ag$ ,  $AgNO_3 = C_{13}H_{21}O_5NAg_2$ . Ber. Ag 44.3. Gef. Ag 44.47.

Die Analyse des Methylesters ergab:

0.2723 g Sbst.: 0.7301 g CO<sub>2</sub>, 0.2471 g H<sub>2</sub>O.

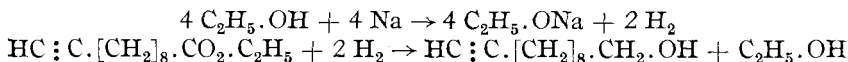
$C_{12}H_{20}O_2$ . Ber. C 73.47, H 10.22. Gef. C 73.12, H 10.10.

Bestimmung der Molekular-Refraktion:  $d_{16}^{16}$  0.8968;  $n_D^{21}$  1.4421.

$C_{12}H_{20}O_2$ . Ber. MR 57.27. Gef. MR 57.84.

### Dehydro-undecylenalkohol [Undecin-(1)-ol-(11)].

Der Dehydro-undecylensäure-ester wurde in absol. alkohol. Lösung mit Natrium reduziert. Die Reaktion nimmt folgenden Verlauf:



In Wirklichkeit muß aber ein Überschuß an Natrium verwendet werden (bis zu 6 Atome auf 1 Mol. Ester). Die Reaktion verlangt aufmerksamste Sorgfalt; die meisten Mißerfolge erklären sich durch mangelhafte Einhaltung der notwendigen Bedingungen. So stellte ich im Jahre 1911 zum erstenmal durch Reduktion des Stearinsäure-äthylesters Octadecanol-(1) in 70—90-proz. Ausbeute dar<sup>12)</sup>, während André und François<sup>5)</sup> nach dem gleichen Verfahren so geringe Ausbeuten erhielten, daß sie die Darstellung des Octadecanols nach Bouveault für unmöglich erklärten.

<sup>6)</sup> B. 55, 2206 [1922]. <sup>7)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 144, 466 [1907].

<sup>8)</sup> vergl. Krafft, B. 10, 2035 [1877].

<sup>9)</sup> B. 29, 2232 [1896].

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 1928.

<sup>11)</sup> B. 29, 2238 [1896]; Myddleton, Journ. chem. Soc. London 1927, 1928.

<sup>12)</sup> Oskerko, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 401 [1914].

Zahlreiche Änderungen der Arbeitsweise wurden vorgeschlagen: Der Äthylalkohol wurde durch Butylalkohol ersetzt<sup>13)</sup>, die Reaktion in wasserfreiem Toluol unter Erhitzen und Rühren durchgeführt<sup>14)</sup> oder zur Vermeidung der Verseifung des Esters in Benzin bzw. Petroläther (Sdp. 70—80° bzw. 30—50°) unter allmählichem Zusatz des von der Reaktion benötigten Alkohols, vorwiegend Butyl- oder Isoamylalkohols<sup>15)</sup>, das Natrium wurde in 3—4-fachem Überschuß verwendet, anstatt des Äthylesters wurde der Ester eines höhermolekularen Alkohols, z. B. Benzylester benutzt<sup>15)</sup>. Die Ausbeuten wurden von den Autoren nicht selten mit 10—18—20% d. Th. angegeben.

Außer dem bereits erwähnten Octadecylalkohol<sup>12)</sup> stellte ich noch den jetzt zu beschreibenden Dehydro-undecylenalkohol, den Stearolalkohol [Octadecin-(9)-ol-(1)]  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , den Oxy-stearolalkohol [Octadecin-(9)-diol-(1.12)] und den Behenolalkohol [Dokosin-(10)-ol-(22)] nach dem Verfahren von Bouveault in 60—90-proz. Ausbeute dar. Über die Untersuchung dieser Alkohole werde ich in Kürze berichten.

Ich habe insgesamt mindestens 40—50 Reduktionen nach Bouveault ausgeführt und kann auf Grund meiner Erfahrung sagen, daß die Hauptbedingung zum Gelingen die absolute Abwesenheit von Feuchtigkeit ist. Der absol. Alkohol muß unmittelbar vor der Verwendung über Natrium oder Calcium destilliert werden (Levene und Allen<sup>12)</sup> empfehlen zur endgültigen Entwässerung Magnesium-methylat), und nur der mittlere Teil des Destillates ist zu verwenden; der zu reduzierende absolut säurefreie Ester muß über geschmolzenem Kaliumcarbonat gut getrocknet werden und möglichst rasch und unter heftigem Schütteln zum Natrium hinzugegossen werden. Infolge hartnäckiger Emulsionsbildung ist ein Teil des bei der Reaktion entstehenden Alkohols aus den alkalischen Lösungen oft schwer extrahierbar, was die Ausbeute beeinträchtigt.

Aus der großen Zahl der von mir ausgeführten Reduktionen von Dehydro-undecylensäure-ester zu Undecin-(1)-ol-(11) nach Bouveault seien 3 Versuche beschrieben.

I) In einen  $1\frac{1}{2}$ -l-Rundkolben mit 1 m-langen Kühler mit weitem Innenrohr wurden mittels eines 2-teiligen Vorstoßes und eines Tropftrichters 14 g (etwa 6 At.-Gew.) blankes Natrium-Metall eingetragen und rasch mit 40 ccm absol. Äthylalkohol übergossen. Sobald die Wasserstoff-Entwicklung in Gang gekommen war, wurde eine Lösung von 21 g (0.1 Mol) Dehydro-undecylensäure-äthylester in 110 ccm absol. Äthylalkohol sehr rasch zugegossen und sofort auf dem Ölbad erhitzt, bis das Natrium restlos gelöst war (1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stdn.); nach möglichem Abkühlen wurden noch heiß durch den Tropftrichter 200 ccm Wasser zugegeben. Nach Abtreiben des Alkohols trat Trennung in 2 Schichten ein. Die noch fast heiße Lösung wurde in einen durch heißes Wasser vorgewärmten Scheidetrichter gegossen, die obere Schicht abgetrennt, gekühlt und 3-mal mit Äther extrahiert. Bei dieser Extraktion entstand oft eine sehr beständige Emulsion, die sich erst nach langer Zeit trennte. Der ätherische Auszug wurde 2—3-mal mit Wasser gewaschen, dann mit geschmolzenem Magnesium- oder Natriumsulfat getrocknet und der Äther-Rückstand

<sup>13)</sup> Organic Syntheses X, 62.

<sup>14)</sup> Levene u. Allen, Journ. biol. Chem. **27**, 443 [1916].

<sup>15)</sup> Bleyberg u. Ulrich, B. **64**, 2504 [1931].

2-mal im Vak. fraktioniert. Bei der ersten Destillation verblieben im Destillierkolben etwa 2 g einer rotbraunen, durchsichtigen, gummiartigen Masse, wahrscheinlich ein Kondensationsprodukt. An Rohprodukt wurden 14 g (75% d. Th.), an reinem Produkt nach der zweiten Destillation (Sdp.<sub>4</sub> 110° bis 118°) 12 g, d. i. 70% d. Th., gewonnen.

II) Die Reaktion wurde im allgemeinen wie unter I durchgeführt, nur wurde das Natrium in 2 Tln. eingetragen: die ersten  $\frac{2}{3}$  (10 g) zu Beginn des Versuches; sie wurden wie vorhin mit der alkohol. Lösung des Esters, und zwar 19.6 g (0.1 Mol) Methyl ester in 100 ccm absol. Äthylalkohol, versetzt, und erst als die Reaktion nachzulassen begonnen hatte, wurde das restliche  $\frac{1}{3}$  des Natriums, in kleingeschnittenen Stückchen, durch den Vorstoß eingetragen und mit weiteren 50 ccm absol. Alkohol versetzt; die bereits abflauende Reaktion wurde wieder lebhaft. Dabei mußte der Kolben sehr stark geschüttelt und durchgerührt werden. Hiernach wurde wie vorhin bis zum vollständigen Lösen des Natriums auf dem Ölbade erhitzt, mit 150—200 ccm Wasser versetzt, der Äthylalkohol so gut wie möglich auf dem Wasserbade abdestilliert, der Dehydro-undecylenalkohol mit Wasserdampf destilliert, in Äther aufgenommen und, wie unter I beschrieben, gereinigt. Ausbeute 13 g (76% d. Th.) Rohprodukt, das nach 2 Destillationen 10.5 g reinen Dehydro-undecylenalkohol (Sdp.<sub>4</sub> 110—120°) ergab. Der mit Wasserdampf abgetriebene Alkohol war wesentlich reiner; er hinterließ beim Destillieren fast keinen Rückstand. Die Darstellung ging rascher, da die im ersten Versuch beschriebene Emulsionsbildung mit Äther umgangen wurde. Die Wasserdampf-Destillation hatte aber den Nachteil, daß der zu destillierende Alkohol mit Wasserdampf wenig flüchtig ist, so daß sich große Mengen Wasser ansammelten und ein großer Äther-Verbrauch zum Extrahieren nicht zu vermeiden war.

III) Zur Verwendung kamen 18 g Dehydro-undecylensäure-äthylester, 13 g Natrium, 140 g über Natrium destillierter absol. Butylalkohol (Sdp. 117°). Die Apparatur blieb die gleiche wie bei den beiden ersten Versuchen. Das in den Reaktionskolben eingetragene Natrium wurde mit 40 ccm Butylalkohol versetzt; die anfangs ziemlich heftige Reaktion ließ bald nach; der Butylalkohol mußte auf dem siedenden Wasserbade bis auf 90° erhitzt werden und als nach dem Zusatz weiterer 40 ccm dieses Lösungsmittels energische Wasserstoff-Entwicklung einsetzte, wurde die Lösung des Dehydro-undecylensäure-äthylesters in dem restlichen, gleichfalls auf 90—95° vorgewärmten Butylalkohol rasch hinzugegossen. Die Reduktion verlief bei weitem nicht so energisch wie im Äthylalkohol, das Natrium bekam rasch eine Kruste, die es am Eintritt in die Reaktion behinderte, so daß viel mehr Natrium zurückblieb als bei der Reaktion im Äthylalkohol. Infolgedessen mußte das Gemisch  $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. auf dem Ölbade erhitzt werden, bis das gesamte Natrium gelöst war. Die weitere Aufarbeitung glich der früheren: es wurden 200 ccm Wasser zugesetzt, dann der gesamte Butylalkohol und der Dehydro-undecylenalkohol mit Wasserdampf abdestilliert, die ölige obere Schicht abgetrennt, die wäßrige untere Schicht mehrmals mit Äther extrahiert (unter Aussalzen mit Natriumchlorid), die ölige Schicht mit dem ätherischen Auszug vereinigt, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther-Rückstand (12 g) 2-mal im Vak. destilliert. Das so gewonnene Produkt (10.6 g, d. i. 73.6% d. Th.) zeigte den Sdp.<sub>4</sub> 110—120°.

Der bisher noch nicht beschriebene Dehydro-undecylenalkohol stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit von charakteristischem, anhaltendem

Geruch dar. Sdp.<sub>2</sub> 108—109°, Sdp.<sub>4</sub> 111—112°. Bei —4° erstarrt er zu einer weißen, strahligen Masse. Er löst sich gut in Äther, schlechter in Petroläther, schlecht in Methyl- und Äthylalkohol und in Wasser. Den Dämpfen des Alkohols ausgesetztes Kupfer überzieht sich mit einem charakteristischen Häutchen, das wohl aus einer acetylen-artigen Kupferverbindung besteht. Mit alkohol. Silbernitrat gibt er einen weißen krystallinischen (manchmal käsigen), sehr lichtbeständigen Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgC} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ .

0.2562 g Sbst.: 0.1727 g AgCl (durch alkohol. HCl).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{NAg}_2$ . Ber. Ag 48.89. Gef. Ag 50.73.

0.2203 g Alkohol: 0.6340 g  $\text{CO}_2$ , 0.2417 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2168 g Sbst.: 29.1 ccm (19°, 747 mm), 25.65 ccm (0°, 760 mm) (n. Zerewitinow-Tschugajew).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ . Ber. C 78.56, H 11.9, OH 10.1.

Gef. „ 78.49, „ 12.28, „ 9.42.

Jodzahl-Bestimmung nach Roßmann<sup>16</sup>): 0.2830 g Sbst. addierten 0.2668 g Br. — Ber. Jodzahl 151.09. Gef. Jodzahl 149.7. 1 Mol. Dehydro-undecylenalkohol addiert demnach nur 2 At. Brom. Das Additionsprodukt entfärbt alkalische Permanganatlösung sofort.  $d_4^{15}$  0.8650,  $d_4^{16}$  0.8575;  $n_D^{18}$  1.45162.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$  [—]. Ber. MR 52.52. Gef. MR 52.75.

Dehydro-undecylenalkohol-phenylurethan: Zu Dehydro-undecylenalkohol wurde Phenyl-isocyanat in geringem Überschuß hinzugefügt. Beim Rühren erhitzte sich das Gemisch; es wurde noch über freier Flamme zum Sieden erhitzt und krystallisierte beim Abkühlen. Das Reaktionsprodukt wurde in feuchtem Benzol gelöst, vom Diphenyl-harnstoff abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbade 2-mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert: Lange, dünne Nadeln. Schmp. 51°.

0.2194 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 748.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 4.88. Gef. N 5.23.

Dehydro-undecylenyl-acetat: Es wurde beim Erhitzen von Dehydro-undecylenalkohol mit Essigsäure-anhydrid als dicke, klare, sehr angenehm riechende Flüssigkeit erhalten, die infolge Substanzmangel nicht näher untersucht wurde.

#### Dehydro-undecylenyl-bromid [11-Brom-undecin-(1)].

Der Beschreibung dieser Darstellung muß ich einige allgemeine Bemerkungen über die Reaktionen zwischen Oxy-Verbindungen und Phosphorhalogeniden bzw. Halogenwasserstoffen vorausschicken. Es wird oft angenommen und auch in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie so dargestellt, daß diese Reaktion glatt verläuft und gut untersucht ist, während man bei ihrer Anwendung in der Praxis, besonders beim Arbeiten mit Verbindungen, die 2- und 3-fache Bindungen enthalten, häufig auf unerwartete Hindernisse stößt. Diese sind manchmal so schwer zu überwinden, daß z. B. Bleyberg und Ulrich<sup>15</sup>) sich genötigt sahen, die begonnene Arbeit über die Synthese ungesättigter Säuren zurückzustellen, da sich bei der Jodierung des von ihnen synthetisierten Erycylalkohols  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  verschiedene Schwierigkeiten durch Isomerisierung und Jodwasserstoff-Anlagerung ergaben. Auch die Untersuchungen von Krestinski<sup>17</sup>) über die Einwirkung der Phosphorhalogenide auf Glykole der Acetylen-Verbindungen zeigen, daß bei seinen Reaktionen molekulare Umlagerungen stattfanden. Auf dieselben Schwierigkeiten stieß ich bei der Darstellung der Halogen-Derivate des Dehydro-undecylenalkohols. Ich habe zwar das Dehydro-undecylenyl-bromid in analysenreinem Zustande dar-

<sup>16</sup>) Angew. Chem, 48, 228 [1935]. <sup>17</sup>) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 1067 [1926].

stellen, seine Konstanten bestimmen und seine Brauchbarkeit für einige Synthesen (Darstellung einer magnesium-organischen Verbindung, eines Alkohols nach Grignard, eines Amins) untersuchen können, aber die Reaktion der Darstellung der ungesättigten Halogen-Verbindungen aus den ungesättigten Alkoholen bedarf m. E. noch eingehender Untersuchung. Die meisten Verfahren zur Darstellung von Halogen-Derivaten aus Alkoholen sind in dem vorliegenden Fall unanwendbar, da die mehrfachen Bindungen zu reaktionsfähig sind, um ein Erhitzen auf 130—150° im zugeschmolzenen Rohr oder eine Reaktion in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (z. B. mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure) ertragen zu können; es mußten also Reagenzien gewählt werden, die bei milderer Bedingungen, vor allem bei niedrigerer Temperatur reagieren. Von solchen Verbindungen sind die Chlor- und Brom-Derivate des Phosphors<sup>18)</sup> und des Schwefels<sup>19)</sup> die gebräuchlichsten. Im Laufe meiner Arbeit habe ich auch Versuche mit Phosphorpentachlorid und -bromid sowie mit Thionylchlorid ausgeführt; bei meinen ersten Versuchen benutzte ich aber Phosphortribromid, hauptsächlich unter dem Einfluß der Arbeiten von T'chao-Yin-Lai, der durch Einwirkung von Phosphortribromid auf Alkohole mit 3-facher Bindung eine ganze Reihe ungesättigter Halogenide dargestellt hatte. Es wundert mich, daß die meisten Chemiker, die mit Phosphorhalogeniden arbeiten, so auch T'chao-Yin-Lai, gar nicht erwähnen, daß die Reaktion dabei oft eine ganz andere Richtung einschlägt. Phosphorpentachlorid reagiert zu stark und neigt zur Bildung phosphorhaltiger Nebenprodukte. Dieselbe Neigung, wenn auch in schwächerem Maße, zeigen auch Phosphortrichlorid und -bromid, indem sie bald Phosphorigsäure-ester, bald Phosphorsuboxyde als Produkte der Einwirkung von Phosphortrihalogenid auf die bei der Reaktion entstehende phosphorige Säure liefern. In einer der älteren Arbeiten<sup>17)</sup>, die sich mit der Darstellung der Alkylchloride befassen, wurde empfohlen, die Reaktion in Gegenwart einer gesättigten Zinkchlorid-Lösung auszuführen, um die entstehende phosphorige Säure zu binden:  $\text{PCl}_3 + \text{ZnCl}_2 + 3\text{KOH} = 3\text{KCl} + 2\text{HCl} + \text{ZnHPO}_3$ ; so verhindert das Zinksalz eine etwaige Bildung von Phosphorigsäure-estern als Nebenreaktion. Die in der Reaktion freiwerdende HCl kann auf 2-fache Art reagieren: entweder mit der Oxy-Gruppe oder, wenn es sich um einen ungesättigten Alkohol handelt, kann eine Anlagerung an die mehrfache Bindung erfolgen. Alle späteren Arbeiten ignorieren die Möglichkeit der Bildung von Phosphorigsäure-estern vollständig und lenken die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Entfernung von HCl bzw. HBr, indem sie hierzu Kaliumcarbonat<sup>20)</sup>, Pyridin<sup>21)</sup> oder Dimethyl-anilin<sup>19)</sup> empfehlen.

Auch ich benutzte bei der Arbeit mit Dehydro-undecylenalkohol Pyridin, um die Bromwasserstoffsäure unschädlich zu machen, doch erhielt ich oft anstatt des erwarteten Bromids bzw. Chlorids ein Gemisch von Produkten, die weder durch Fraktionierung, noch auf irgendeinem anderen Wege (Behandeln mit konz. Schwefelsäure, mit Phthalsäure-anhydrid u. a.) zu trennen waren. Sehr häufig zeigte die Halogen-Bestimmung meiner Produkte (18 bis 19% Br anstatt der für  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}$  berechneten 34%), daß Dehydro-undecylenyl-phosphorbromid  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O})_2\text{PBr}$  vorlag. Leider habe ich aus

<sup>18)</sup> Kirmann, Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 698 [1926].

<sup>19)</sup> Forster u. Withers, Journ. chem. Soc. London **101**, 491 [1912].

<sup>20)</sup> Lespieau, Ann. Chim. [7] **2**, 286 [1894].

<sup>21)</sup> Kirmann, loc. cit.; Juvala, B. **63**, 1990 [1930]; T'chao-Yin-Lai, loc. cit.

Zeitmangel nicht alle Nebenprodukte der Reaktion genau untersuchen können, da alle Anstrengungen auf die Darstellung des für die weitere Arbeit benötigten 11-Brom-undecins-(1) gerichtet waren. Es scheint mir aber, daß die Bildung dieser Nebenprodukte in nicht geringem Maße der Wirkung des so sehr empfohlenen Pyridins zuzuschreiben ist. Vielleicht findet sich in der Arbeit von Milobedzki und Kolitowska<sup>22)</sup> eine Bestätigung dieser Annahme: Bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Menthol in Gegenwart von Pyridin erhielten die Verfasser den Phosphorigsäure-trimethyl-ester:  $\text{PCl}_3 + 3\text{C}_{10}\text{H}_{19}\cdot\text{OH} + 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = \text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19})_3 + 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ . Sie wiesen aber darauf hin, daß trockner Chlorwasserstoff diesen Ester wie folgt zerlegt:  $\text{P}(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19})_3 + \text{HCl} = \text{P}(\text{OH})(\text{O}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19})_2 + \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ . Folglich ist nach dieser Gleichung die Gegenwart freier Halogenwasserstoffsäure notwendig, damit aus dem Phosphorigsäure-ester ein halogenerter Kohlenwasserstoff entsteht. Es ist offenbar, daß die Reaktion zwischen Phosphor-halogeniden und Alkoholen in verschiedenen Richtungen verläuft und noch eines genaueren Studiums bedarf.

Zur Darstellung des Dehydro-undecylenylbromids wurden 9 g sorgfältig über geschmolzenem Kaliumcarbonat destillierter Dehydro-undecylenalkohol (Sdp.<sub>4</sub> 112—113°) in 25 ccm absol. Äther gelöst und 1 g über Bariumoxyd frisch destilliertes Pyridin hinzugefügt. Der mittels eines doppelhörnigen Vorstoßes mit einem Rückflußkühler versehene und mit einem Calciumchlorid-Röhrchen abgeschlossene Reaktionskolben wurde sorgfältig in Eiswasser gekühlt. Sodann wurden 10 g (d. i. 25% Überschuß) Phosphortribromid, das 4 Tropfen trocknes Pyridin enthielt, tropfenweise hinzugefügt. Der Kolben wurde dauernd stark geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde im Kältegemisch über Nacht stehen gelassen, dann 2½ Stdn. auf einem Luftbade in schwachem Sieden erhalten; nach dem Abkühlen wurde die obere, ätherische Schicht von der dicklichen unteren, rötlich gefärbten Schicht  $[\text{P}(\text{OH})_3]$  dekantiert, der Kolben 3—4-mal mit absol. Äther nachgewaschen, die Ätherauszüge mit der ersten ätherischen Lösung vereinigt und in 700 ccm kaltes Wasser gegossen; nach einiger Zeit trat Schichtbildung ein. Die untere Schicht wurde mit Soda und 4-mal mit Wasser gewaschen (von der Sorgfalt des Waschens hängt die Beständigkeit des Produktes ab), mit Äther extrahiert und mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet. Der Äther-Rest enthielt 8 g Rohprodukt (60.4% d. Th.). Nach einer Destillation im Vak. war das Bromid rein: Sdp.<sub>2</sub> 98—99°; farblose, ölige, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit; gut löslich in Äther und Petroläther, wenig in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Ausbeute 6 g.

0.2173, 0.2674 g Sbst.: 0.1750, 0.2156 g AgBr (nach Carius).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}$ . Ber. Br 34.63. Gef. Br 34.27, 34.31.

$d_{16}^{20}$  1.07469;  $n_D^{20}$  1.46550.

Ber. MR 58.58. Gef. MR 59.46.

Das Dehydro-undecylenyl-bromid gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung einen weißlich-cremefarbenen Niederschlag, der beim Stehenlassen rasch grau wird.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Sektor für wissenschaftliche Forschung (Lehrstuhl für Organische Chemie) am Kiewer Industrie-Institut materiell unterstützt.

Kiew, 3. 10. 36.

<sup>22)</sup> Roczniki Chem. 6, 67; C. 1926 II, 2898.