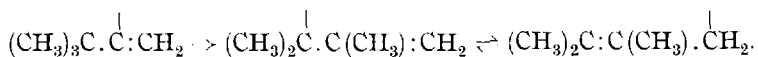


### 114. I. N. Nasarow: Spaltung und Isomerisation von Olefinen, III. Mitteil.: Spaltung der *asymm.* Di-*tert.*-alkyl-äthylene und Isomerisation der *tert.*-Alkyl-vinyl-Radikale vom allgemeinen Typ $R_3C \cdot \dot{C} : CH_2$ .

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U. d. S. S. R., Moskau.]  
(Eingegangen am 31. Dezember 1936.)

Früher<sup>1)</sup> ist festgestellt worden, daß das *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylen sich beim Destillieren mit einer Spur 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) an der Verbindungsstelle des tertiären Radikals in niedrigere Äthylen-Kohlenwasserstoffe spaltet. Die im Augenblick des Zerfalls des Olefin-Moleküls entstehende *tert.*-Butyl-Gruppe geht durch Abgabe von Wasserstoff in Isobutylen über, während die *tert.*-Butyl-vinyl-Gruppe durch Aufnahme von Wasserstoff ein Hexen-Gemisch liefert, das sich ungefähr folgendermaßen zusammensetzt: 70% Tetramethyl-äthylen, 27% *asymm.* Methyl-isopropyl-äthylen, 3% *tert.*-Butyl-äthylen. Dieses Ergebnis spricht für die sehr große Neigung des *tert.*-Butyl-vinyl-Radikals zur Isomerisation nach dem Schema



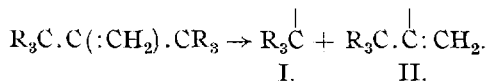
Die Hydrierung dieser Radikale führt zur Bildung der oben genannten Hexene.

Wegen der Wichtigkeit der Untersuchung der Isomerisation organischer Radikale, insbesondere für die Theorie der molekularen Umlagerungen, nahm ich mir vor, in der vorliegenden Arbeit den Zerfall der Olefine der allgemeinen Formel  $R_3C \cdot C(:CH_2) \cdot CR_3$  und die Isomerisations-Fähigkeit der dabei entstehenden *tert.*-Alkyl-vinyl-Radikale systematisch zu untersuchen. Die erwähnten Olefine erhielt ich aus den in der vorangehenden Abhandlung<sup>2)</sup> beschriebenen Methyl-di-*tert.*-alkyl-carbinolen durch Dehydratisierung mittels Jods.

Wie nach Analogie mit dem *asymm.* Di-*tert.*-butyl-äthylen zu erwarten war, spalten sich alle solche Äthylen-Kohlenwasserstoffe, wenn sie mit etwas 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) destilliert werden, bei 100—135° an der Verbindungsstelle des tertiären Alkyls, wobei ein Gemisch niedrigerer Olefine als Endprodukt entsteht.

Dieselben niedrigeren Olefine entstehen auch bei der Spaltung der Methyl-di-*tert.*-alkyl-carbinole. Wird jedoch ein tertiäres Alkyl gegen Phenyl ausgetauscht, so sind die entsprechenden Olefine, d. h. die *asymm. tert.*-Alkyl-phenyl-äthylene auffallend beständig, so daß sie sich sogar bei Temperaturen oberhalb von 300° nicht spalten lassen.

Als primärer Prozeß bei diesem Zerfall muß sich eine Kohlenstoff-Bindung lösen unter Entstehung von Radikalen nach dem Schema



Diese Bruchstücke stabilisieren sich darauf zu niedrigen Olefinen durch gegenseitige Abgabe (Radikal I) und Aufnahme (Radikal II) von Wasserstoff.

Die theoretisch denkbare Vereinigung dieser Radikale unter sich, etwa nach dem Schema  $2R_3\dot{C} \rightarrow R_3C \cdot CR_3$ , findet unter den gegebenen Bedingungen, wohl infolge räumlicher Behinderung, gar nicht statt. Bei dieser Gelegenheit

<sup>1)</sup> I. N. Nasarow, Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. **10**, 75 [1936]; B. **69**, 18 [1936].

<sup>2)</sup> B. **70**, 599 [1937].

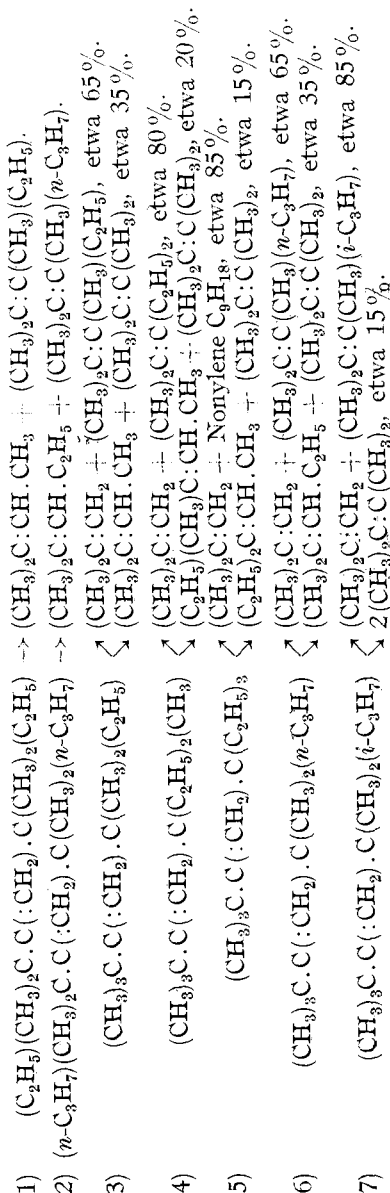
sei vermerkt, daß die Synthese von Hexa-alkyl-äthanen nach der Reaktion von Würtz durch Verkoppelung zweier tertiärer Radikale meist negativ verläuft<sup>3)</sup>, so daß bis zur Gegenwart nur ein einziger Vertreter dieser Kohlenwasserstoff-Gruppe, das Hexamethyläthan, nach diesem Verfahren erhalten worden ist, und auch dieser in geringer Ausbeute (10%)<sup>4)</sup>.

Die von mir untersuchten Umwandlungen können durch nebenstehende Schemata wiedergegeben werden.

Enthält ein Olefin-Molekül 2 verschiedene tertiäre Alkyle, so erfolgt seine Spaltung, wie aus dem Schema ersichtlich ist, nach beiden Richtungen. Das Ausmaß jeder einzelnen Spaltung, das dort annähernd in % angegeben ist, wird durch die Struktur des tertiären Alkyls bestimmt.

Nach der Leichtigkeit der Abspaltung können die untersuchten tertiären Alkyle in folgender Reihenfolge geordnet werden:  $(\text{CH}_3)_3\text{C} > (n\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{C} > (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}$ ,  $(i\text{-C}_3\text{H}_7)(\text{CH}_3)_2\text{C}$ . Die letzten beiden Radikale, die, wie aus den Reaktionen der entsprechenden Ketone mit Natrium<sup>5)</sup> und Methylmagnesiumbromid<sup>6)</sup> hervorgeht, die stärkste räumliche Behinderung ausüben, erwiesen sich auch als die am schwersten abspaltbaren, wahrscheinlich auch infolge der geringen Zugänglichkeit ihrer Bindungen für die Einwirkung des Katalysators.

Das abgespaltene tertiäre Alkyl stabilisiert sich stets unter Abgabe von Wasserstoff zu einem di- oder tri-substituierten Äthylen. Dabei stimmt die Wasserstoff-Abgabe durch gemischte *tert.*-Alkyl-Gruppen mit derjenigen überein, die bei der Dehydratisierung der entsprechenden tertiären Alkohole beobachtet wird, so daß

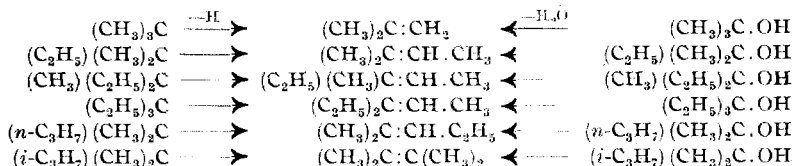


<sup>3)</sup> Nach den unveröffentlichten Untersuchungen von A. Meschtscherjakow in unserem Institut hatten auch die Versuche, nach dem Verfahren von Würtz zu voll methylierten Derivaten der höheren Äthan-Homologen zu gelangen, ein negatives Ergebnis.

<sup>4)</sup> Flood u. Calingaert, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1211 [1934].

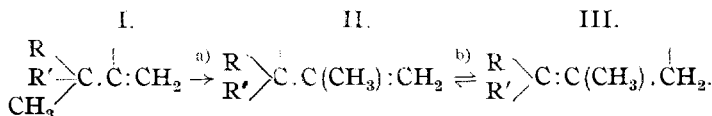
<sup>5)</sup> I. N. Nasarow, Compt. rend. Acad. Sciences U. R. S. S. **1**, 123 [1934]; **11**, 67 [1936].

in beiden Fällen genau die gleichen Olefine entstehen, was durch die folgende Zusammenstellung veranschaulicht wird<sup>6)</sup>:



Die Dehydratation aller dieser Alkohole ist schon längst beschrieben.

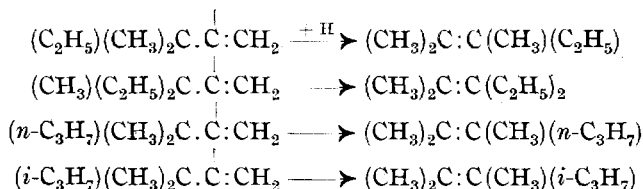
Das zweite bei der Olefin-Spaltung entstehende Bruchstück, das *tert.*-Alkyl-vinyl-Radikal, isomerisiert sich, bevor es den Wasserstoff aufnimmt, analog dem *tert.*-Butyl-vinyl-Radikal unter Methyl-Wanderung nach dem Schema:



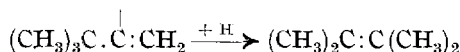
Die erste Isomerisationsstufe a) stellt einen Übergang vom vinyl-artigen Radikal zum allyl-artigen dar und ist wahrscheinlich nicht umkehrbar, während die zweite Stufe b) eine gewöhnliche Allyl-Umlagerung ist.

Nach der Aufnahme des Wasserstoffs entstehen hauptsächlich tetra-substituierte Äthylene auf Kosten der Hydrierung des Radikals III. Die anderen, in geringerer Menge auftretenden Isomeren habe ich nicht identifiziert. Außer dem möglichen Vorhandensein von Spuren dem Radikal I entsprechender *tert.*-Alkyl-äthylene müssen sie vorwiegend aus Äthylen-Kohlenwasserstoffen bestehen, die durch Hydrierung des Radikals II entstehen.

Es wurden demnach folgende Isomerisationen festgestellt:



Außerdem wurde bei den letzten 5 Kohlenwasserstoffen wieder die schon früher festgestellte Isomerisation des *tert.*-Butyl-vinyl-Radikals zu Tetramethyl-äthylen



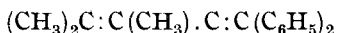
beobachtet.

Umgruppierungen der Bindungen in ungesättigten Radikalen wurden vor kurzem beschrieben. So zeigten Farley und Marvel<sup>7)</sup>, daß Diphenyl-*tert.*-

<sup>6)</sup> Isomere Olefine, die in einigen Fällen in unbeträchtlicher Menge mitentstehen, sind unberücksichtigt geblieben.

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 29 [1936].

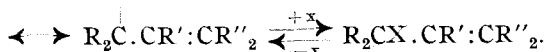
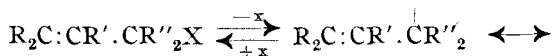
butyl-äthynyl-methyl und seine bei der Dissoziation der entsprechenden Äthan-Kohlenwasserstoffe entstehenden Analogen sich zum Allen-Radikal isomerisieren:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Dieses assoziiert sich nach Angabe der Verff. von neuem unter Bildung des entsprechenden Diallens. Nach meiner Meinung müßte das erwähnte Allen-Radikal sich nach dem Schema  $(\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  isomerisieren und dann durch Assoziation das Tetra-



liefern.

Ferner ist die auffallende Beständigkeit der Radikale vom Typus des Tetraphenyl-allyls gleichfalls durch ihre Isomerisation,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , erklärt worden<sup>8)</sup>. Endlich ist die Bildung freier Radikale vom Allyl-Typus und ihre Beteiligung an der Olefin-Isomerisation von F. Rice und K. Rice<sup>9)</sup> bei der Betrachtung des Mechanismus des thermischen Zerfalls der Äthylen-Kohlenwasserstoffe erwähnt worden.

Jedoch unterscheiden sich die Radikale vom Allyl-Typus wesentlich von denen des Vinyl-Typus, die ich beschrieben habe. Der Unterschied besteht darin, daß die ersteren die freie Valenz an einem gesättigten, während die letzteren an einem mit Doppelbindung gebundenen Kohlenstoff-Atom führen. In dieser strukturellen Eigentümlichkeit der Vinyl-Radikale dürfte der Grund ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit und der Leichtigkeit liegen, mit der sie sich zu Allyl-Radikalen unter Wanderung eines Atoms oder einer Gruppe (in unserem Falle des Wasserstoffs oder des Methyls) isomerisieren. Wenn die Isomerisation der Vinyl-Radikale im Endstadium eine gewöhnliche Allyl-Umlagerung einschließt, so müssen diese beiden Isomerisationen denselben Gesetzmäßigkeiten, vor allem in bezug auf den Einfluß der Struktur auf den Verlauf der Umgruppierung, unterliegen; infolgedessen müssen auch die Endprodukte dieser Isomerisationen in den vergleichbaren Fällen identisch bzw. strukturanalog sein. Vom Standpunkt der intermediären Bildung und der Radikal-Isomerisation bekommt die so ausgiebig untersuchte Allyl-Umlagerung folgendes Aussehen:

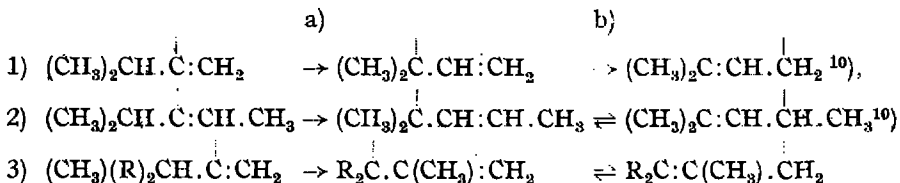


Je nach der Struktur der Radikale kann sich das Gleichgewicht vorwiegend, unter Umständen auch vollständig, nach einer bestimmten Richtung verschieben. Durch den Zustand dieses Gleichgewichtes werden die Endprodukte

<sup>8)</sup> Löwenbein, A. 487, 97 [1931].

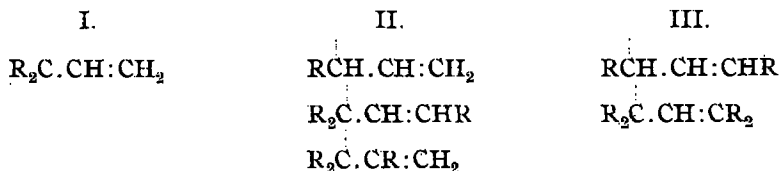
<sup>9)</sup> The aliphatic free radicals [1935], S. 121—123.

der Umlagerung bestimmt. Beim Vergleich der von mir beschriebenen Isomerisationen

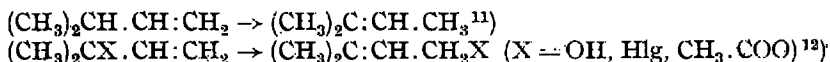


wird der Einfluß ersichtlich, den die Radikal-Struktur auf den Verlauf der Allyl-Umlagerung (b) ausübt. Im ersten Beispiel verläuft die Isomerisation bis zu Ende in einer Richtung, so daß ausschließlich ein trisubstituiertes Äthylen erhalten wird, dagegen verläuft die Isomerisation im zweiten und dritten Beispiel in beiden Richtungen, so daß neben tri- und tetra- auch *symm.* oder *asymm.* di-substituierte Äthylene in gewisser Menge gebildet werden.

Anscheinend kann man die Allyl-Radikale nach ihrer Isomerisationsneigung in folgende Gruppen ordnen:



Die erste Radikal-Gruppe muß die stärkste Tendenz haben, sich durch die Umlagerung der Doppelbindung in der Richtung zum höchstalkylierten Kohlenstoffatom zu isomerisieren, die dritte Gruppe die schwächste. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte man auch die ungewöhnliche Leichtigkeit erklären, mit der folgende Umlagerungen zustande kommen:



Umgekehrt erscheint die Isomerisation  $\text{RCHX} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 \leftarrow \text{RCH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{X}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) schon umkehrbar<sup>13)</sup>.

Auf Grund des oben Gesagten kann folgende Regel aufgestellt werden: Bei der Isomerisation der Allyl-Radikale ist die Doppelbindung bestrebt, zum höchstalkylierten Kohlenstoff-Atom zu wandern.

<sup>10)</sup> I. N. Nasarow, Compt. rend Acad. Sciences U. R. S. S. **10**, 317 [1936]; B. **69**, 21 [1936].

<sup>11)</sup> Ipatiew, B. **36**, 2004 [1903]; s. auch Zelinsky u. Lewina, B. **62**, 1861-1863 [1929].

<sup>12)</sup> Locquin u. Wouseng, Compt. rend Acad. Sciences **174**, 1711; **175**, 100 [1922].

<sup>13)</sup> Winstein u. Young, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 104 [1936]; Baudrenghien, Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 160 [1922]; Prévost, Ann. Chim. (10) **10**, 147 [1928]; Meisenheimer u. Link, A. **479**, 211 [1930].

Es ist interessant, daneben die von Hurd<sup>14)</sup> über die Beständigkeit verschiedener isomerer Olefine aufgestellte Regel zu betrachten. Danach sind diejenigen Olefine, die mit gesättigten Kohlenstoff-Atomen verbundene Alkyl-Gruppen enthalten (d. h. Olefine vom R-Allyl-Typus), weniger beständig als die mit ihnen isomeren Olefine, in denen die Alkyl-Gruppen mit ungesättigten Kohlenstoff-Atomen verbunden sind (d. h. Olefine vom R-Vinyl-Typus). Auch hier „ist die Doppelbindung bestrebt, zu höchstalkylierten Kohlenstoff-Atomen zu wandern“.

Außer den Angaben über Radikale vom Vinyl- und Allyl-Typus weiß man, daß auch bivalente Radikale der Isomerisation unterliegen. So z. B. isomerisiert sich das Äthyliden anscheinend mit großer Leichtigkeit zu Äthylen:  $\text{CH}_3\cdot\text{CH} < \rightarrow \text{CH}_2\text{:CH}_2$ <sup>15)</sup>. Rice stellte die allgemeine Regel auf, daß „Radikale, die mit einem Molekül isomer sind, sich mit geringer Aktivierungsenergie oder auch ganz ohne diese isomerisieren, falls dieser Prozeß durch Wanderung eines Atoms oder einer Gruppe zum benachbarten Atom möglich ist“<sup>15)</sup>.

Über die Art der Isomerisation der ungesättigten und der bivalenten Radikale dürfte also kein Zweifel mehr bestehen. Was die Isomerisation der gesättigten Radikale betrifft, so finden sich meines Wissens in der Literatur keine diesbezüglichen bestimmten Aussagen. Hier wäre es vor allem interessant, die Isomerisation der Radikale vom Typus  $\text{R}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2$  zu prüfen.

Whitmore<sup>16)</sup> hat die mannigfaltigsten molekularen Umgruppierungen, die man bei der Dehydratation von Alkoholen, bei der Abspaltung von Halogenwasserstoffen usw. beobachtet, außerordentlich leicht und einfach erklärt, indem er intermediäre Bildung von Bruchstücken annahm, deren Isomerisation er vom Standpunkt der Valenz-Elektronentheorie betrachtete; die Bruchstücke selbst sind danach als positiv geladene Radikale aufzufassen.

### Beschreibung der Versuche.

Alle von mir benutzten *asymm.* Di-*tert.*-alkyl-äthylene wurden durch Dehydratation der in der vorangehenden Abhandlung<sup>2)</sup> beschriebenen Methyl-di-*tert.*-alkyl-carbinole dargestellt.

Die Dehydratation wurde durch langsames Destillieren dieser Alkohole in Gegenwart von Jod-Spuren erreicht. Die Wasser-Abspaltung setzte gewöhnlich ein, sobald die Temperatur der Wood-Legierung 140—150° erreicht hatte. In einigen Fällen, wenn die Dehydratation unvollständig war, wurde die Destillation mit Jod nach Entfernung des Wassers wiederholt. Das erhaltene Olefin wurde über Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Spaltung der *asymm.* Di-*tert.*-alkyl-äthylene wurde durch ihre einfache Destillation in Gegenwart von 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4)<sup>17)</sup>

<sup>14)</sup> Pyrolysis of Carbon Compounds [1929], S. 83; Egloff, Zersetzung und Polymerisation von Kohlenwasserstoffen (russ.) [Leningrad 1935], S. 152.

<sup>15)</sup> F. Rice u. K. Rice, The aliphatic free radicals [1935], S. 70—71.

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3274 [1932]; Whitmore u. Stahly, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4153 [1933].

<sup>17)</sup> Ohne diesen Katalysator sind die Olefine völlig beständig und können ohne irgend welche Veränderung bei 200—250° destilliert werden. — Der Katalysator wurde durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf  $\alpha$ -Brom-naphthalin in Schwefelkohlenstoff dargestellt und einmal aus Benzol umkrystallisiert.

aus einem Claisen-Kolben über Wood-Legierung erreicht. Auf je 30—40 g Olefin wurde gewöhnlich 1 g Katalysator zugesetzt. Um Verluste leichtflüchtiger Spaltungsprodukte zu vermeiden, wurde ein gut wirkender Kühler benutzt, die Vorlage in Eis-Salz-Gemisch getaucht und die entweichenden Gase in einem Gasometer über gesättigter Kochsalz-Lösung aufgefangen. Ebenso wurde beim Fraktionieren der Spaltungsprodukte verfahren. Die Temperatur der Olefin-Spaltung wurde bestimmt nach der Temperatur des Bades (Wood-Legierung) in dem Augenblick, als die Destillation der Spaltungsprodukte in die Vorlage einsetzte.

1) Spaltung von  $(C_2H_5)(CH_3)_2C.C(:CH_2).C(CH_3)_2(C_2H_5)$ .

Bei der Dehydratation von 20 g 3.3.4.5.5-Pentamethyl-heptanol-(4) vom Sdp. 242—246<sup>0</sup> <sup>2)</sup> mit Jod wurden 16 g Olefine erhalten. Ihre Fraktionierung über Natrium gab: I. Frakt., 90—95<sup>0</sup> [ $n_D^{18}$  1.4200], 0.5 g; II. Frakt., 200—204<sup>0</sup> [ $d_4^{16}$  0.8176;  $n_D^{18}$  1.4610], 12 g. Die I. Frakt. dürfte wohl aus Trimethyl-äthyl-äthylen bestehen, das sich anscheinend durch Spaltung des Olefins im Dehydratationsprozeß gebildet hat.

Für den Spaltungs-Versuch wurden 30 g des bei 200—204<sup>0</sup> siedenden Kohlenwasserstoffs und 1 g Katalysator verwendet. Als die Temperatur der Wood-Legierung 110<sup>0</sup> erreicht hatte, begann die Masse zu sieden, und die Kohlenwasserstoff-Destillation verlief bei 37—91<sup>0</sup>. Gase waren nicht entstanden. Durch Fraktionieren wurden erhalten:

- I. Frakt., 35—38.5<sup>0</sup>, 9.5 g;  $d_4^{15}$  0.6663;  $n_D^{18}$  1.3905: Trimethyl-äthylen  
 II. „ „, 83—87.5<sup>0</sup>, 3.2 g;  $n_D^{18}$  1.4130: 2.3-Dimethyl-penten-(1)(?).  
 III. „ „, 91—94<sup>0</sup>, 11.3 g;  $d_4^{15}$  0.7242;  $n_D^{18}$  1.4195: Trimethyl-äthyl-äthylen,  
 Rückstand etwa 2 g.

Identifizierung des Trimethyl-äthylens. Die bei 35—38.5<sup>0</sup> siedende I. Frakt. wurde in Chloroform gelöst und in das Dibromid übergeführt, das durch Kochen mit Wasser verseift wurde<sup>18)</sup>. Das entstandene Methyl-isopropyl-eton hatte den Sdp. 90—93<sup>0</sup>. Semicarbazon: Schmp. 110—111<sup>0</sup>. Nach der Literatur sind die entsprechenden Temperaturen 93<sup>0</sup> und 110<sup>0</sup>. Aus der Frakt. 35—38.5<sup>0</sup> wurde ferner ein bei 71—72<sup>0</sup> schmelzendes Nitrosochlorid<sup>19)</sup> sowie mittels rauchender Bromwasserstoffsäure das *tert.*-Amylbromid (Sdp. 104—108<sup>0</sup>;  $n_D^{18}$  1.4420) erhalten.

Die II. Frakt., 83—87.5<sup>0</sup>, stellte ein Hepten von unbestimmter Struktur dar; nach seinen Konstanten entsprach es am ehesten dem 2.3-Dimethyl-penten-(1) oder dem 2-Äthyl-3-methyl-buten-(1)<sup>20)</sup>.

0.0980 g Sbst. in 15.57 g Benzol:  $\Delta = 0.34^0$ ,  $C_7H_{14}$ , Mol.-Gew. Ber. 98; gef. 94.9.

Die III. Frakt., 91—94<sup>0</sup>, stellte das bereits bekannte Trimethyl-äthyl-äthylen<sup>21)</sup> dar. Strukturbeweis (Oxydation) s. unten, Vers. 3.

0.1823 g Sbst.: 0.5674 g CO<sub>2</sub>, 0.2294 g H<sub>2</sub>O. — 0.0922 g Sbst. in 15.57 g Benzol:  $\Delta = 0.30^0$ .

$C_7H_{14}$ , Ber. C 85.71, H 14.29, Mol.-Gew. 98.

Gef. „ 85.1, „ 14.08, „ 101.2.

Das Trimethyl-äthyl-äthylen lieferte ein Dibromid, das unter 17 mm sehr ausgedehnt bei 72—105<sup>0</sup> siedete.

<sup>18)</sup> Froebe u. a., Monatsh. Chem. **23**, 1075 [1902].

<sup>19)</sup> vergl. Schmidt, B. **35**, 3727 [1902].

<sup>20)</sup> vergl. F. Soday u. C. Boord, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3293 [1933].

<sup>21)</sup> Kaschirski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **13**, 90, 95 [1881]; Faworski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 560 [1918]; F. Whitmore u. W. Evers, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 812 [1933].

2) Spaltung von  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{:CH}_2)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ .

Bei der Dehydratation von 24 g 4.4.5.6.6-Pentamethyl-nonanol-(5) vom Sdp. 266—269<sup>0</sup> 2) wurden erhalten: I. Frakt., 63—228<sup>0</sup>, 1 g; II. Frakt., 229—233<sup>0</sup>, 19 g;  $d_4^{10}$  0.8228;  $n_D^{18}$  1.4574.

Spaltung: Die Destillation von 35 g des bei 229—233<sup>0</sup> siedenden Kohlenwasserstoffs mit 1.5 g Katalysator lieferte:

- I. Frakt., 55—63<sup>0</sup>, 1 g;  $n_D^{18}$  1.3965.  
 II. „ „ 64—69<sup>0</sup>, 12.4 g;  $d_4^{19}$  0.686;  $n_D^{18}$  1.4000:  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-äthylen.  
 III. „ „ 84—113<sup>0</sup>, 2 g;  $n_D^{18}$  1.4120.  
 IV. „ „ 114—118<sup>0</sup>, 14.3 g;  $d_4^{15}$  0.736;  $n_D^{18}$  1.4225: Trimethyl-propyl-äthylen.

Rückstand etwa 2.5 g.

Die Spaltung begann bei 135<sup>0</sup>. Gase waren nicht entstanden.

Identifizierung des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-äthylens: a) Aus der II. Frakt., 64—69<sup>0</sup>, wurde ein Nitroschlorid dargestellt; es schmolz bei 74.5—75.5<sup>0</sup>. Nach früheren Literatur-Angaben zeigt das Olefin den Sdp. 66.8<sup>0</sup> bis 67.6<sup>0</sup>,  $d_4^{15}$  0.6925,  $n_D^{15}$  1.4004; Schmp. des Nitroschlorids 74.2<sup>0</sup> 22). b) Durch 2-tägiges Stehenlassen des Kohlenwasserstoffs (Sdp. 64—69<sup>0</sup>) mit konz. Salzsäure wurde Dimethyl-propyl-carbinchlorid dargestellt, dessen Sdp. 110—114<sup>0</sup>,  $d_4^{16}$  0.8634,  $n_D^{18}$  1.4160 waren; die entsprechenden Konstanten der aus Dimethyl-propyl-carbinol und Chlorwasserstoff-Gas gewonnenen Verbindung sind: Sdp. 110—113<sup>0</sup>,  $d_4^{15}$  0.8678.  $n_D^{16}$  1.4147 23).

0.1478 g Sbst. (Sdp. 64—69<sup>0</sup>) in 15.00 g Benzol:  $\Delta = 0.59^{\circ}$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Mol.-Gew. Ber. 84; gef. 85.5.

Oxydation des Trimethyl-propyl-äthylens (Sdp. 114—118<sup>0</sup>).

In eine 1-l-Flasche wurden eingetragen: 400 ccm Wasser, 6 g Magnesiumsulfat, 14 g der zu oxydierenden IV. Frakt. (Sdp. 114—118<sup>0</sup>) und 13 g Kaliumpermanganat (1 Atom Sauerstoff pro Molekül Kohlenwasserstoff). Letzteres wurde in Anteilen von 1 g eingetragen, und zwar jede neue Portion erst nach Entfärbung der vorhergehenden. Das Gemisch wurde 16 Stdn. geschüttelt. Dann wurden die neutralen Oxydationsprodukte mit Dampf abgetrieben, das oben schwimmende Öl getrennt, getrocknet und destilliert. Erhalten wurden 5.5 g vorwiegend unveränderter Kohlenwasserstoff (Sdp. 108—122<sup>0</sup>). Nach dessen Entfernung wurde das Destillat der Dampfdestillation (etwa 200 ccm) mit Pottasche gesättigt, die obenauf schwimmenden Ketone (2.5 g) getrennt, getrocknet und fraktioniert. Erhalten wurden:

- I. Frakt., 57—60<sup>0</sup>, 0.5 g: Aceton.  
 II. „ „ 100—105<sup>0</sup>, 0.5 g: Methyl-propyl-keton.  
 III. „ „ 83—84<sup>0</sup> unter 33—25 mm, 0.8 g: farblose, campherartig riechende Flüssigkeit.

Das Aceton wurde durch Darstellung seines *p*-Nitro-phenylhydrazons, das den Literaturangaben entsprechend bei 148—149<sup>0</sup> schmolz, identifiziert.

Das aus der II. Frakt., 100—105<sup>0</sup>, dargestellte Semicarbazon schmolz bei 107—109.5<sup>0</sup> und zeigte keine Depression beim Schmelzen mit Methyl-propyl-keton-semicarbazon.

22) H. van Risseghem, Bull. Soc. chim. Belg. 42, 219 [1933].

23) Schreiner, Journ. prakt. Chem. [2] 82, 292 [1910].



Durch Äther konnte der Oxydationslösung (nach Entfernen des Mangandioxyds) und dem Destillat noch 0.5 g einer dicken, farblosen Substanz vom Sdp.<sub>22</sub> 100—105° entzogen werden.

0.1564 g Sbst. (Sdp. 114—118°): 0.4932 g CO<sub>2</sub>, 0.1980 g H<sub>2</sub>O. — 0.1164 g Sbst. in 15.00 g Benzol: Δ = 0.36°.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29, Mol.-Gew. 112.  
Gef. „ 86.00, „ 14.2, „ 110.5.

### 3) Spaltung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.C(:CH<sub>2</sub>).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Bei der Dehydratation von 28 g 2.2.3.4.4-Pentamethyl-hexanol-(3) vom Sdp. 219—222°<sup>2)</sup> wurden 22 g Olefin erhalten. Sdp. 176—181°,  $d_4^{15}$  0.799,  $n_D^{15}$  1.4518.

Spaltung: Durch Destillation von 60 g dieses Olefins (Sdp. 176—181°) mit 2 g Katalysator und vielfache Fraktionierung der Spaltungsprodukte wurden erhalten:

Gase 4000 ccm: Isobutylene.

- |  |
|--|
| I. Frakt., 35—39°, 4.5 g; $d_4^{15}$ 0.665; $n_D^{18}$ 1.3900: Trimethyl-äthylen.                  |
| II. „ „ 51—55°, 1.5 g; $d_4^{15}$ 0.683; $n_D^{18}$ 1.3970.  |
| III. „ „ 65—73°, 9 g; $d_4^{18}$ 0.698; $n_D^{18}$ 1.4100: Tetramethyl-äthylen.                    |
| IV. „ „ 80—86°, 4.8 g; $d_4$ 0.722; $n_D^{18}$ 1.4160: 2.3-Dimethyl-penten-(1)(?) <sup>20)</sup> . |
| V. „ „ 91—95°, 11.4 g; $d_4$ 0.725; $n_D^{18}$ 1.4180: Trimethyl-äthyl-äthylen.                    |
| VI. „ „ 97—134°, 10 g; $n_D^{18}$ 1.4260.  |

Die Spaltung begann bei 100°.

Identifizierung der Produkte: Die Gase wurden unter Köhlen mit Eis-Salz-Gemisch durch rauchende Bromwasserstoffsäure geleitet und lieferten 5 g *tert.* Butylbromid. Sdp. 71—76°;  $n_D^{20}$  1.4300.

Aus der I. Frakt., 35—39°, wurde ein bei 72—73° schmelzendes Nitroschlorid<sup>19)</sup> und mit rauch. Bromwasserstoffsäure *tert.* Anylbromid, Sdp. 105° bis 108°,  $n_D^{18}$  1.4450, dargestellt.

Die III. Frakt., 65—73°, wurde in ein Dibromid übergeführt, das bei 163—166° schmolz. Das Dibromid lieferte beim Verseifen mit Wasser Pinakolin, Sdp. 102—107°, dessen Semicarbazon bei 155—157° schmolz.

IV. Frakt., 80—86°:

0.1344 g Sbst. in 15.6 g Benzol: Δ = 0.46°.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>. Mol.-Gew. Ber. 98; gef. 96.

V. Frakt., 91—95°: 10 g wurden mit 11 g Kaliumpermanganat in Gegenwart von 4 g Magnesiumsulfat nach dem beim vorhergehenden Versuch beschriebenen Verfahren oxydiert. Die Produkte waren: 3.4 g unveränderter Kohlenwasserstoff, Sdp. 92—97°; 0.5 g Aceton, Sdp. 56—58°, dessen *p*-Nitrophenylhydrazon bei 147—149° schmolz; 0.6 g Methyl-äthyl-keton, Sdp. 75—80°, dessen *p*-Nitrophenylhydrazon bei 120—121° schmolz (nach Literaturangaben 120°); ferner wurden der Oxydationslösung und dem Destillat durch Äther 0.6 g Trimethyl-äthyl-äthylenglykol vom Sdp.<sub>22</sub> 92—95°<sup>24)</sup> entzogen.

0.1252 g Sbst. (Sdp. 91—95°): 0.3922 g CO<sub>2</sub>, 0.1594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1200 g Sbst. in 15.6 g Benzol: Δ = 0.38°.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29, Mol.-Gew. 98.  
Gef. „ 85.43, „ 14.25, „ 103.8.

<sup>24)</sup> vergl. Paworski u. Alexejewa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 560 [1918].

Durch Spalten von 2.2.3.4.4-Pentamethyl-hexanol-(3) wurden dieselben Produkte gewonnen.

4) Spaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$ .

Bei der Dehydratation von 38 g 2.2.3.4-Tetramethyl-4-äthylhexanol-(3) vom Sdp. 237—240°<sup>2)</sup> wurden erhalten: I. Frakt., 70—198°, 5 g, II. Frakt., 198—203°, 28 g;  $d_4^{16}$  0.8189,  $n_D^{15}$  1.4570.

Spaltung: Die Destillation von 40 g der II. Frakt. mit 1.2 g Katalysator lieferte:

Gasförmiges Produkt, 3250 ccm: Isobutylen.

- I. Frakt., 66—73°, 6.5 g;  $d_4^{16}$  0.7022,  $n_D^{16}$  1.4078:  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-äthylen und Tetramethyl-äthylen.  
 II. „ „, 113—116.5°, 17 g;  $d_4^{16}$  0.7388,  $n_D^{17}$  1.4215:  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta,\beta$ -diäthyl-äthylen.

Die Spaltung begann bei 115°.

Das gasförmige Produkt gab mit konz. Bromwasserstoffsäure 4.5 g *tert.* Butylbromid: Sdp. 70—76°;  $n_D^{16}$  1.4270.

Die I. Frakt., 66—73°, wurde in Chloroform in das Dibromid übergeführt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vak. wurden 4 g krystallines Tetramethyl-äthylen-dibromid und 7 g flüssiges Dibromid gewonnen. Die Verseifung des ersteren mit Wasser führte zu Pinakolin, dessen Semicarbazon bei 156—157° schmolz, die des zweiten, flüssigen hatte kein bestimmtes Ergebnis.

0.0963 g Sbst. (Sdp. 66—73°) in 15.44 g Benzol:  $\Delta = 0.36^\circ$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . Mol.-Gew. Ber. 84; gef. 90.6.

Die II. Frakt., 113—116.5°, 16 g, wurde mit 12.5 g Kaliumpermanganat in Gegenwart von 6 g Magnesiumsulfat oxydiert. Die Reaktion verlief träge und dauerte 40 Stdn. Erhalten wurden 6 g unveränderter Kohlenwasserstoff und 0.3 g Aceton (Sdp. 60—65°), dessen *p*-Nitro-phenylhydrazon bei 135—140° schmolz (die Menge war zu gering, um das Produkt reiner darstellen zu können). Das nach der Theorie erwartete Diäthylketon konnte nicht nachgewiesen werden<sup>25)</sup>. Die in der Literatur angegebenen Konstanten des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta,\beta$ -diäthyl-äthylens sind: Sdp. 114.5—116.5°;  $d_0^0$  0.7535,  $d_{20}^{20}$  0.7385<sup>25)</sup>.

0.1446 g Sbst. (Sdp. 113—116.5°): 0.4530 g  $\text{CO}_2$ , 0.1860 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1162 g Sbst. in 15.44 g Benzol:  $\Delta = 0.35^\circ$ .  
 $\text{C}_8\text{H}_{16}$ . Ber. C 85.71, H 14.29, Mol.-Gew. 112.  
 Gef. „ 85.43, „ 14.39, „ 110.3.

5) Spaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

15 g 2.2.3-Trimethyl-4.4-diäthylhexanol-(3)<sup>2)</sup> wurden mit 0.5 g Katalysator destilliert. Dabei wurden erhalten:

Gasförmiges Produkt: 1000 ccm.

- I. Frakt., 70—100°, 1.2 g;  $n_D^{17}$  1.4125.  
 II. „ „, 130—140°, 5 g;  $d_4^{15}$  0.752;  $n_D^{16}$  1.4230.

<sup>25)</sup> vergl. Grigorowitsch u. Pawlow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 159 [1891]

Die Gase gaben mit rauch. Bromwasserstoffsäure 1.5 g *tert.* Amylbromid.

Die I. Frakt., 70—100°, wurde nicht analysiert; sie dürfte ein Gemisch von Tetramethyl-äthylen und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ , $\beta$ -diäthyl-äthylen gewesen sein.

II. Frakt., 130—140°:

0.1304 g Sbst.: 0.4070 g CO<sub>2</sub>, 0.1626 g H<sub>2</sub>O. — 0.1440, 0.1156 g Sbst. in 14.8 g Benzol:  $\Delta = 0.42^\circ$ ,  $0.31^\circ$ .

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29, Mol.-Gew. 126.

Gef. „ 85.18, „ 13.95, „ 119, 129.

6) Spaltung von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C.C(:CH<sub>2</sub>).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>).

Zur Dehydratation von 24 g 2.2.3.4.4-Pentamethyl-heptanol-(3) vom Sdp. 233—235°<sup>2)</sup> mußte die Destillation mit Jod 2-mal ausgeführt werden: I. Frakt., 60—194°, 2 g, II. Frakt., 195—199°, 18 g,  $d_4^{16}$  0.8040,  $n_D^{18}$  1.4510.

Spaltung: 40 g der II. Frakt. gaben bei der Destillation mit 1.5 g Katalysator:

Gasförmiges Produkt, 3500 ccm: Isobutylen.

I. Frakt., 66—72°, 12 g;  $d_4^{16}$  0.698;  $n_D^{18}$  1.4050:  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-äthylen und Tetramethyl-äthylen.

II. „ „ 114—119°, 14.5 g;  $d_4^{16}$  0.7364;  $n_D^{18}$  1.4238: Trimethyl-propyl-äthylen. Rückstand etwa 4 g.

Die Spaltung begann bei 135°.

Die Gase gaben beim Leiten durch rauch. Bromwasserstoffsäure 4 g *tert.* Butylbromid vom Sdp. 70—75°,  $n_D^{18}$  1.4270.

Die I. Frakt. (66—72°) wurde als Ganzes in Chloroform in Dibromid übergeführt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vak. und Kühlung der Bromide im Eis-Salz-Gemisch konnten durch Absaugen 8.5 g krystallines Tetramethyl-äthylen-bromid und 16 g flüssiges Bromid getrennt werden. Das erstere lieferte beim Verseifen mit Wasser 1.8 g Pinakolin (Sdp. 103° bis 108°), dessen Semicarbazon bei 155—157° schmolz. Das flüssige Dibromid gab bei einer Vakuum-Destillation 10 g einer Substanz vom Sdp.<sub>17</sub> 71—85° und 4—5 g Rückstand. Nach früheren Literaturangaben hat  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-äthylen-dibromid den Sdp.<sub>17</sub> 73—78°<sup>26)</sup> bzw. Sdp.<sub>16-17</sub> 82—84°<sup>27)</sup>. Nach dem Verseifen des destillierten Dibromids mit Wasser in Gegenwart von Bleioxyd<sup>27)</sup> und nach neuer fraktionierter Destillation wurden 1.8 g Äthyl-isopropyl-keton vom Sdp. 113—116° erhalten. Nach Literaturangaben siedet es bei 114—115°. Bei der Darstellung des Semicarbazons entstand eine klebrige Masse, die nicht krystallisiert werden konnte.

0.1252 g Sbst. (Sdp. 114—119°): 0.3914 g CO<sub>2</sub>, 0.1584 g H<sub>2</sub>O. — 0.0978 g Sbst. in 15.15 g Benzol:  $\Delta = 0.295^\circ$ .

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 85.71, H 14.29, Mol.-Gew. 112.

Gef. „ 85.26, „ 14.15, „ 112.3.

Nach Literaturangaben liegt der Sdp. des Trimethyl-propyl-äthylens ungefähr bei 115°<sup>28)</sup>. Vergl. diese Fraktion ferner mit dem im 2. Vers. beschriebenen Trimethyl-propyl-äthylen.

<sup>26)</sup> Lebedew u. Mereshkowski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1348 [1913].

<sup>27)</sup> Ipatiew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 368 [1895].

<sup>28)</sup> Whitmore u. Evers, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 812 [1933].

7) Spaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{:CH}_2) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .

Die Dehydratation von 2.2.3.4.4.5-Hexamethyl-hexanol-(3) vom Sdp. 235—238°<sup>2)</sup> lieferte ein Olefin vom Sdp. 195—200°,  $d_4^{20}$  0.819,  $n_D^{20}$  1.4560.

Spaltung: 28 g dieses Olefins gaben bei der Destillation mit 1 g Katalysator:

Gase, 2500 ccm.

I. Frakt., 40—59°, 0.7 g.

II. „ „ 68—74°, 3 g;  $d_4^{15}$  0.715;  $n_D^{15}$  1.4100: Tetramethyl-äthylen.

III. „ „ 102—110°, 5.6 g;  $d_4^{14}$  0.733;  $n_D^{15}$  1.4220: Octene.

IV. „ „ 110—115°, 7.2 g;  $d_4^{15}$  0.742;  $n_D^{15}$  1.4268: Trimethyl-isopropyl-äthylen.

Die Gase gaben beim Leiten durch rauch. Bromwasserstoffsäure 3.6 g *tert.* Butylbromid (Sdp. 70—75°,  $d_4^{14}$  1.188;  $n_D^{15}$  1.4290).

Die II. Frakt. (Sdp. 68—74°) lieferte 4 g krystallines Tetramethyl-äthylen-dibromid vom Schmp. 162—165°. Bei dessen Verseifen mit Wasser wurde Pinakolin erhalten, dessen Semicarbazon bei 154—156° schmolz.

III. Frakt. (Sdp. 102—110°).

0.1192, 0.1252 g Sbst. in 12.35, 14.3 g Benzol:  $\Delta = 0.42^\circ, 0.40^\circ$ .

$\text{C}_8\text{H}_{16}$ . Mol.-Gew. Ber. 112; gef. 117, 113.

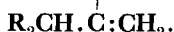
## Oxydation von Trimethyl-isopropyl-äthylen.

Die Oxydation wurde wie mit Trimethyl-propyl-äthylen im 2. Versuch durchgeführt. Angewandt: 4 g der III. und 7 g der IV. Fraktion, 11 g Kaliumpermanganat, 4 g Magnesiumsulfat, 400 ccm Wasser. Erhalten wurden: 0.7 g Aceton (Sdp. 56—58°); sein *p*-Nitro-phenylhydrazon schmolz bei 147—148.5°; 0.8 g Methyl-isopropyl-keton (Sdp. 92—95°); sein Semicarbazon schmolz bei 106—109°, im Gemisch mit synthet. Methyl-isopropyl-keton-Semicarbazon bei 108—109.5°.

Die Literatur bringt für Trimethyl-isopropyl-äthylen die Konstanten: Sdp. 114.3°;  $n_D^{20}$  1.4263<sup>29)</sup>.

19. August 1936.

### 115. I. N. Nasarow: Spaltung und Isomerisation von Olefinen. IV. Mitteil.: Spaltung der *asymm. tert.*-Alkyl-*sek.*-alkyl-äthylene und Isomerisation der *sek.*-Alkyl-vinyl-Radikale der allgemeinen Formel



[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U.d.S.S.R., Moskau.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1936.)

In den früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß *asymm.* Di-*tert.*-alkyl-äthylene und *tert.*-Alkyl-*sek.*-alkyl-äthylene der Struktur I und II sich beim Destillieren mit wenig 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) unter Bildung niedrigerer Äthylene leicht spalten. Dabei wird die Kohlenstoff-Bindung stets an der Verbindungsstelle des tertiären Alkyls gelöst. Die durchschnittliche Zerfalls-Temperatur liegt bei den Olefinen des I. Typus um 30—40°

<sup>29)</sup> F. Whitmore, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4392 [1932].

<sup>1)</sup> B. **69**, 18 u. 21 [1936]; s. auch die vorangehende Abhandlung.