

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



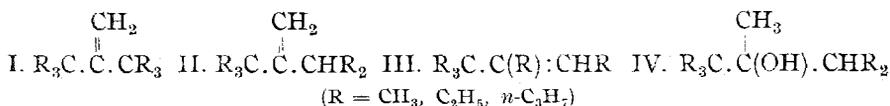
[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Akad. d. Wissensch. d. U.d.S.S.R., Moskau.]

(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.



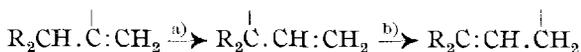
tiefer als bei denen des II. Typus, während die Olefine des III. Typus unter denselben Bedingungen sich als völlig spaltungsunfähig erwiesen<sup>2)</sup>. Ersetzt man in Olefinen des I. Typus ein tertiäres Alkyl durch ein primäres, so steigt ihre Beständigkeit stark. Während die Spaltung der Olefine I ziemlich eingehend untersucht wurde, ist der Zerfall der Olefine II nur an einem einzigen Beispiel, dem *asymm.* Isopropyl-*tert.*-butyl-äthylen erörtert worden<sup>2)</sup>.

Deshalb habe ich in der vorliegenden Arbeit den Zerfall der Olefine II an einer ganzen Reihe von Verbindungen systematisch untersucht. Alle Olefine wurden durch Dehydratation der in einer besonderen Abhandlung<sup>3)</sup> beschriebenen Methyl-*sek.*-alkyl-*tert.*-alkyl-carbinole IV mittels Jods dargestellt. Obwohl die Dehydratation dieser Alkohole in 2 Richtungen verlaufen kann, unter Beteiligung der Methyl- oder der *sek.*-Alkyl-Gruppe, nehme ich an, daß sie vorwiegend im ersteren Sinne, unter Bildung der Olefine II vor sich geht. Diese Annahme gründet sich auf folgende Überlegungen: 1) Bei der Dehydratation des einfachsten Analogons dieser Alkohole, des Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinols, entsteht nach Whitmore und Laughlin<sup>4)</sup> vorwiegend *asymm.* Isopropyl-*tert.*-butyl-äthylen, d. h. die Dehydratation erfolgt auf Kosten der Methyl-Gruppe ohne Beteiligung der Isopropyl-Gruppe; 2) würde die Dehydratation unter Beteiligung der *sek.*-Alkyl-Gruppe vor sich gehen, so würden Olefine der allgemeinen Formel  $\text{R}_3\text{C.C}(\text{CH}_3):\text{CR}_2$  entstehen, die völlig beständig und spaltungsunfähig sein müßten; da jedoch alle von mir erhaltenen Olefine bei der Destillation in Gegenwart von 1-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(4) bei 140—170° leicht spaltbar sind, müssen sie die Struktur II besitzen.

Bei diesem Zerfall löst sich zuerst, wie auch bei den Olefinen I, die Kohlenstoff-Bindung mit dem tertiären Alkyl und es entstehen Radikale:

$$\text{R}_3\text{C.C}(:\text{CH}_2).\text{CHR}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{C}\cdot + \text{R}_2\text{CH.C}\cdot\text{CH}_2.$$

Das *tert.*-Alkyl-Radikal stabilisiert sich durch Abgabe, das *sek.*-Alkyl-vinyl-Radikal durch Aufnahme von Wasserstoff. Bevor jedoch dieses Radikal den Wasserstoff aufnimmt, isomerisiert es sich nach dem Schema



und gibt ausschließlich trisubstituierte, durch Hydrierung des letzteren Radikals entstehende Äthylene. Dem ersten und zweiten Radikal entsprechende *sek.*-Alkyl-äthylene  $\text{R}_2\text{CH.CH:CH}_2$  fehlen vollständig.

Auch diese Isomerisation, wie auch die früher beschriebene des Isopropyl-vinyl-Radikals<sup>2)</sup>, ist also völlig einseitig. Das zweite Isomerisations-Stadium b, das eine gewöhnliche Allyl-Umlagerung darstellt, verläuft in Übereinstimmung mit der von mir aufgestellten Regel, nach welcher bei der Isomerisation von Allyl-Radikalen die Doppelbindung bestrebt ist, sich in der Richtung des höchstalkylierten Atoms zu verschieben<sup>5)</sup>.

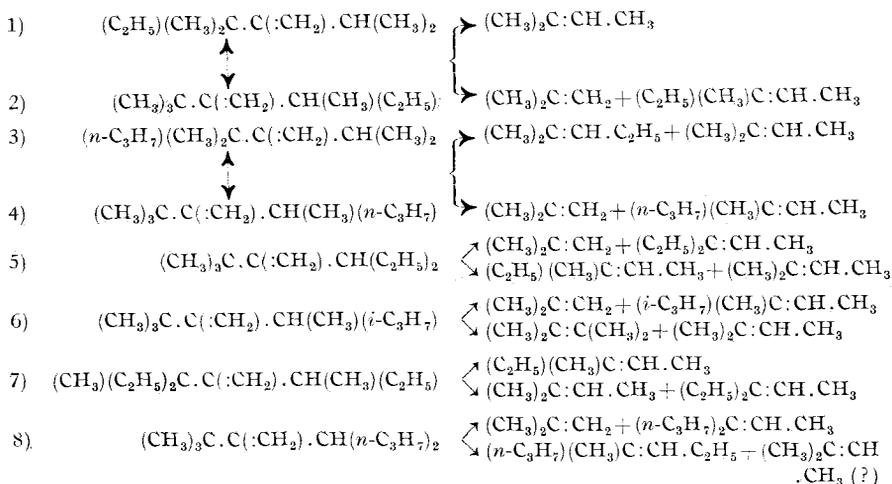
<sup>2)</sup> B. **69**, 21 [1936].

<sup>3)</sup> B. **70**, 599 [1937].

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3732 [1933].

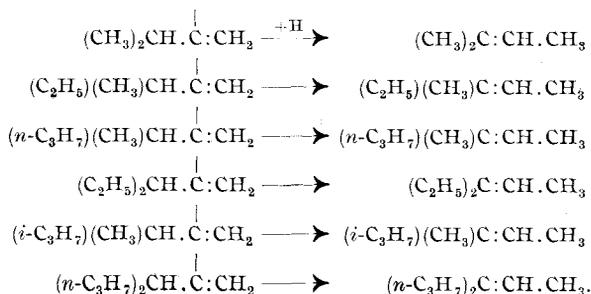
<sup>5)</sup> B. **70**, 610 [1937].

Die folgenden Formeln enthalten eine Zusammenfassung der Ergebnisse auf dem Gebiete der Olefin-Spaltungen.



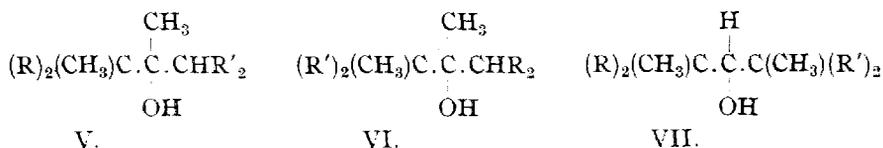
Diese Ergebnisse zeigen, daß alle 8 untersuchten Olefine neben der Spaltung auch eine Isomerisierung unter Verlagerung von Methyl und Wasserstoff erleiden. Diese interessante Isomerisation führt in ihrem Endergebnis zu einem Platzwechsel zwischen dem Wasserstoff-Atom der *sek.*-Alkyl-Gruppe und einem Methyl der *tert.*-Alkyl-Gruppe:  $(CH_3)(R)_2C \cdot C(:CH_2) \cdot CHR'_2 \longleftrightarrow R_2CH \cdot C(:CH_2) \cdot C(R')_2(CH_3)$ . Infolgedessen erhält man beim Spalten irgend eines einzelnen Olefins dieser Art stets Produkte, die zweien Isomeren entsprechen, was besonders anschaulich bei der Spaltung der isomeren Olefine 1—2 und 3—4 zu sehen ist. Der Kohlenwasserstoff 1 gibt dieselben Zerfallsprodukte wie der Kohlenwasserstoff 2; ebenso verhält es sich mit den isomeren Kohlenwasserstoffen 3 und 4.

Wie aus der Zusammenfassung zu ersehen ist, können folgende Isomerisationen von *sek.*-Alkyl-vinyl-Radikalen als sicher gelten:



Alle diese trisubstituierten Äthylene wurden nicht nur durch den Vergleich ihrer Konstanten mit den in der Literatur bereits bekannten, sondern auch durch die Überführung in tertiäre Carbinchloride beim Behandeln mit konz. Salzsäure identifiziert.

Zum Schluß noch eine Bemerkung: Alle durch Dehydratation der isomeren Alkohole der Struktur V, VI oder VII dargestellten Olefine liefern



bei der Spaltung die gleichen Produkte. Als Beispiel seien genannt: die Olefine, die aus Methyl-isopropyl-*tert.*-butyl-carbinol<sup>2)</sup> und Di-*tert.*-butyl-carbinol<sup>6)</sup> erhalten wurden, die Olefine 1), 2) und das Olefin, das durch Dehydratation von *tert.*-Butyl-*tert.*-amyl-carbinol<sup>7)</sup> erhalten wurde, das Olefin 5) und das dem *tert.*-Butyl-*tert.*-hexyl-carbinol<sup>7)</sup> entsprechende Olefin. Dies spricht dafür, daß die durch Dehydratation aller drei Alkohole, V, VI und VII, erhaltenen Olefine die gleiche Struktur, nämlich die der asymmetrisch disubstituierten Äthylene II haben müssen. Es müssen also bei der Dehydratation der sekundären Alkohole VII, bei welcher Olefine des Typus II entstehen, ziemlich komplizierte molekulare Umgruppierungen stattfinden.

### Beschreibung der Versuche.

Die Dehydratation der Methyl-*sek.*-alkyl-*tert.*-alkyl-carbinole erfolgt leicht durch Destillation in Ggw. von Jod-Spuren; sie beginnt ungefähr bei 110—120°. Der Rest des Kohlenwasserstoffs wurde gewöhnlich im Vak. der Wasserstrahl-Pumpe abdestilliert. Die erhaltenen Olefine wurden über Calciumchlorid getrocknet und über Natrium destilliert.

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

Bei der Dehydratation von 65 g 2.3.4.4-Tetramethyl-hexanol-(3) vom Sdp. 197—200° wurden 54 g Olefin vom Sdp. 152—156°,  $d_4^{15}$  0.772,  $n_D^{17}$  1.4370 erhalten.

Beim Spaltungsversuch wurden 45 g dieses Olefins aus einem Claisen-Kolben über Wood-Legierung in Gegenwart von 1.2 g Katalysator destilliert. Durch den Kühler wurde ein starker Strom kalten Wassers laufen gelassen, die Vorlage war in Eis-Salz-Gemisch getaucht, die gasförmigen Produkte wurden im Gasometer über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. Als die Temperatur des Wood-Metalls 145—150° erreicht hatte, ging der Katalysator in Lösung, Gas-Entwicklung setzte ein und die Kohlenwasserstoffe begannen bei 35—70° überzudestillieren. Vor Beendigung des Versuches wurde die Temperatur des Bades auf 180° gesteigert. Die Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe ergab:

Gasförmiges Produkt 2.4 l: Isobutylen.

- I. Frakt., 26—35°, 2.6 g: Gemisch von Isobutylen und Trimethyl-äthylen.  
 II. „ „, 36—40°, 16 „;  $d_4^{13}$  0.665,  $n_D$  1.3900: Trimethyl-äthylen.  
 III. „ „, 65—69°, 8 „;  $d_4^{16}$  0.697,  $n_D$  1.4020:  $\alpha$ . $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-äthylen.  
 Rückstand, 90—190°, 6 „.

<sup>6)</sup> Whitmore u. Stahly, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4153 [1933].

<sup>7)</sup> I. N. Nasarow, Compt. rend. Acad. Sciences U.R.S.S. **3**, 609 [1934].

Das Isobutylen wurde, wie auch in allen anderen Versuchen, durch Überführung in *tert.* Butylbromid (Sdp. 70—75°;  $n_D$  1.4250—1.4290) charakterisiert.

Die I. Frakt., 26—35°, gab mit rauch. Bromwasserstoffsäure 4 g eines bei 82—108° siedenden Gemisches von *tert.*-Butyl- und *tert.*-Amyl-bromid,  $n_D^{17}$  1.4400.

Aus der II. Frakt., 36—40°, wurden zur Identifizierung dargestellt: das Nitrosochlorid, Schmp. 73—74°, *tert.* Amylbromid, Sdp. 103—108°, sowie das Dibromid, das durch Kochen mit Wasser zu Methyl-isopropyl-keton vom Sdp. 91—95° verseift wurde. Das Semicarbazon des letzteren schmolz bei 108—110°.

5 g der III. Frakt., 65—69°, wurden 24 Stdn. mit 50 ccm konz. Salzsäure behandelt. Durch Trennen, Waschen, Trocknen und Fraktionieren wurden 6 g Methyl-diäthyl-carbinchlorid vom Sdp. 115—117°,  $d_4^{14}$  0.878,  $n_D^{17}$  1.4212 erhalten. Die entsprechenden Konstanten werden in der Literatur mit 116°, 0.8893, 1.42315 ( $n_D^{16}$ ) angegeben.

0.1408 g Sbst. in 12.7 g Benzol:  $\Delta = 0.68^\circ$ .

$C_6H_{12}$ , Mol.-Gew. Ber. 84; gef. 83.6.

## 2) Spaltung von $(CH_3)_3C.C(:CH_2).CH(CH_3)(C_2H_5)$ .

Bei der Dehydratation von 26 g 2.2.3.4-Tetramethyl-hexanol-(3) vom Sdp. 190—193° wurden 21 g Olefin vom Sdp. 146—150°,  $d_4^{11}$  0.767,  $n_D^{17}$  1.4306 erhalten.

Spaltung: 21 g dieses Olefins gaben bei der Destillation mit 0.6 g Katalysator:

Gasförmiges Produkt 1.1 l: Isobutylen.

I. Frakt., 22—33°, 1.5 g: Gemisch von Isobutylen und Trimethyl-äthylen.

II. „ „ 34—40°, 7 „;  $d_4^{11}$  0.664,  $n_D$  1.3890: Trimethyl-äthylen.

III. „ „ 64—69°, 4 „;  $d_4^{11}$  0.695,  $n_D$  1.4015:  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-äthylen.

Rückstand, 90—180°, 3 „.

Die Spaltung begann bei 140—145°.

Die I. Frakt., 22—33°, gab 2.5 g eines bei 80—108° siedenden Gemisches von *tert.*-Butyl- und *tert.*-Amyl-bromid,  $n_D^{17}$  1.4390.

Die II. Frakt., 34—40°, gab *tert.* Amylbromid vom Sdp. 103—108° und ein Nitrosochlorid, das für sich bei 72—73°, im Gemisch mit dem entsprechenden Nitrosochlorid aus dem vorangehenden Versuch (1) bei 72° schmolz.

Die III. Frakt., 64—69°, gab mit Salzsäure Methyl-diäthyl-carbinchlorid vom Sdp. 115—117°,  $d_4^{15}$  0.880,  $n_D^{17}$  1.4215.

0.1076 g Sbst. (Sdp. 64—69°) in 12.7 g Benzol:  $\Delta = 0.50^\circ$ .

$C_6H_{12}$ , Mol.-Gew. Ber. 84; gef. 86.9.

## 3) Spaltung von $(CH_3.CH_2.CH_2)(CH_3)_2C.C(:CH_2).CH(CH_3)_2$ .

Bei der Dehydratation von 32 g 2.3.4.4-Tetramethyl-heptanol-(3) vom Sdp. 215—217° wurden 28 g Olefin vom Sdp. 171—174°,  $d_4^9$  0.783,  $n_D^{15}$  1.4380 erhalten.

Bei der Spaltung gaben 21 g dieses Olefins mit 0.8 g Katalysator:

Gasförmiges Produkt, 1.3 l: Isobutylene.

I. Frakt., 35—40°, 2.5 g;  $d_4^{20}$  0.663,  $n_D^{20}$  1.3850: Trimethyl-äthylen.

II. „ „ 64—68°, 5 „;  $d_4^{20}$  0.685,  $n_D^{20}$  1.3970:  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-äthylen.

III. „ „ 90—94°, 5 „;  $d_4^{20}$  0.712,  $n_D^{20}$  1.4100:  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -propyl-äthylen.

Rückstand, 120—200° 3 „.

Die Spaltung begann bei 150—155°.

Die I. Frakt., 35—40°, gab 3 g *tert.* Amylbromid vom Sdp. 105—108°,  $n_D^{18}$  1.4440.

Die II. Frakt., 64—68°, gab mit Salzsäure 5 g Dimethyl-propyl-carbinchlorid vom Sdp. 110—114°,  $d_4^{21}$  0.8708,  $n_D^{18}$  1.4170. (Literatur: Sdp. 110—113°,  $d_4^{15}$  0.8678,  $n_D^{16}$  1.4148<sup>8</sup>.)

Die III. Frakt., 90—94°:

0.097 g Sbst. in 12.35 g Benzol:  $\Delta = 0.44^\circ$ .

$C_7H_{14}$ . Mol.-Gew. Ber. 98, gef. 92.

4 g dieses Kohlenwasserstoffs gaben bei 5-tägiger Behandlung mit 50 ccm konz. Salzsäure 4 g Methyl-äthyl-propyl-carbinchlorid vom Sdp.<sub>12</sub> 32—32.5°,  $d_4^{14}$  0.872,  $n_D^{18}$  1.4275 (Literatur: Sdp.<sub>15</sub> 39—40°,  $d_4^{20}$  0.8787,  $n_D^{16}$  1.4270<sup>9</sup>). Als Konstanten des  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -propyl-äthylens werden in der Literatur angegeben: Sdp. 93°,  $d_4^{20}$  0.7120,  $n_D^{20}$  1.4080<sup>10</sup>.

4) Spaltung von  $(CH_3)_3C.C(:CH_2).CH(CH_3)(CH_2.CH_2.CH_3)$ .

Bei der Dehydratation von 28 g 2.2.3.4-Tetramethyl-heptanol-(3) vom Sdp. 212—215° wurden 24 g Olefin vom Sdp. 169—174°,  $d_4^{18}$  0.774,  $n_D^{16}$  1.4360 erhalten.

Bei der Spaltung gaben 24 g dieses Olefins mit 0.8 g Katalysator:

Gasförmiges Produkt 1.5 l: Isobutylene.

I. Frakt., 33—40°, 3.4 g;  $d_4^{16}$  0.663,  $n_D^{16}$  1.3850: Trimethyl-äthylen. Das Nitrosochlorid schmolz bei 70—72°.

II. Frakt., 64—69°, 4.5 g;  $d_4^{16}$  0.684,  $n_D^{20}$  1.3967:  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -äthyl-äthylen. Das für  $C_6H_{12}$  ber. Mol.-Gew. ist 84, gef. wurde 86. Das Nitrosochlorid schmolz bei 72—74°<sup>11</sup>).

III. Frakt., 90—94°, 8 g;  $d_4^{16}$  0.714,  $n_D^{20}$  1.4105:  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -propyl-äthylen. Diese Fraktion gab mit konz. Salzsäure 7.5 g Methyl-äthyl-propyl-carbinchlorid vom Sdp.<sub>12</sub> 32—33°,  $d_4^{14}$  0.875,  $n_D^{18}$  1.4280.

Rückstand, 110—200°, 3 g.

Die Spaltung begann bei 160—165°.

5) Spaltung von  $(CH_3)_3C.C(:CH_2).CH(C_2H_5)_2$ .

Bei der Dehydratation von 60 g 2.2.3-Trimethyl-4-äthylhexanol-(3) vom Sdp. 208—211° mit Jod wurden 49 g Olefin vom Sdp. 168—172°,  $d_4^{16}$  0.783,  $n_D^{17}$  1.4412 erhalten.

Bei der Spaltung gaben 48 g dieses Olefins mit 2 g Katalysator:

Gasförmiges Produkt, 3.5 l: Isobutylene.

I. Frakt., 34—39°, 4.8 g;  $d_4^{14}$  0.660,  $n_D^{16}$  1.3870: Trimethyl-äthylen. Das Nitrosochlorid schmolz bei 71—72°; *tert.* Amylbromid, Sdp. 105—108°.

<sup>8</sup>) Schreiner, Journ. prakt. Chem. [2] **82**, 292 [1910].

<sup>9</sup>) Halse, Journ. prakt. Chem. [2] **89**, 452 [1914].

<sup>10</sup>) F. Soday u. C. Boord, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3293 [1933].

<sup>11</sup>) vergl. H. van Risseghem, Bull. Soc. chim. Belg. **42**, 219 [1933].

II. Frakt., 65—70°, 8,7 g;  $d_4^{15}$  0.693,  $n_D^{18}$  1.4022:  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-äthylen. Gab mit konz. Salzsäure Methyl-diäthyl-carbinchlorid vom Sdp. 113—117°,  $d_4^{15}$  0.878,  $n_D^{18}$  1.4200. Ein krystallines Nitrosochlorid konnte nicht erhalten werden.

III. Frakt., 95—98°, 12 g;  $d_4^{15}$  0.720,  $n_D^{18}$  1.4140:  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -diäthyl-äthylen. Das für  $C_7H_{14}$  berechnete Mol.-Gew. ist 98, gefunden wurde 94. Gab mit konz. Salzsäure Triäthyl-carbinchlorid vom Sdp. 140—143°,  $d_4^{16}$  0.887,  $n_D^{18}$  1.4310. Literaturangaben: Sdp. 143—144°,  $d_4^{25}$  0.8644,  $n_D^{20}$  1.4327<sup>6)</sup>. Das Nitrosochlorid schmolz bei 69—71°. Rückstand, 130—200°, 8 g.

Die Spaltung begann bei 140—145°.

#### 6) Spaltung von $(CH_3)_3C.C(:CH_2).CH(CH_3).CH(CH_3)_2$ .

Bei der Dehydratation von 20 g 2.2.3.4.5-Pentamethyl-hexanol-(3) vom Sdp. 207—210°<sup>12)</sup> mit Jod-Spuren wurden 16 g Olefin vom Sdp. 167—171°,  $d_4^{16}$  0.781,  $n_D^{18}$  1.4415 erhalten.

Bei der Spaltung gaben 16 g dieses Olefins mit 0.5 g Katalysator:

Gasförmiges Produkt, 0.6 l: Isobutylene.

I. Frakt., 33—40°, 1 g;  $n_D$  1.3860: Trimethyl-äthylen. Aus diesem wurden 1.5 g *tert.* Amylbromid vom Sdp. 103—108° dargestellt.

II. Frakt., 67—72°, 1.5 g;  $d_4^{15}$  0.695,  $n_D^{17}$  1.4072: Tetramethyl-äthylen. Das daraus gewonnene krystalline Dibromid vom Schmp. 160—164° gab beim Verseifen mit Wasser Pinakolin, dessen Semicarbazon bei 154—156° schmolz.

III. Frakt., 85—89°, 6 g;  $d_4^{15}$  0.715,  $n_D^{17}$  1.4100:  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -isopropyl-äthylen. Seine Konstanten nach früheren Literaturangaben sind: Sdp. 86—86.4°,  $d_4^{20}$  0.7126,  $n_D^{20}$  1.4052<sup>10)</sup>. Die Fraktion 85—89° gab ein flüssiges Dibromid.

Die Spaltung begann bei 155°.

#### 7) Spaltung von $(CH_3)(C_2H_5)_2C.C(:CH_2).CH(CH_3)(C_2H_5)$ .

Bei der Dehydratation von 26 g 3.4.5-Trimethyl-5-äthyl-heptanol-(4) vom Sdp. 235—238° mit Jod wurden 18 g Olefin vom Sdp. 196—199°,  $d_4^{12}$  0.8064,  $n_D^{14}$  1.4500 erhalten.

Bei der Spaltung mit 0.7 g Katalysator gab dieses Olefin:

I. Frakt., 38—40°, 2.8 g,  $d_4^{11}$  0.670,  $n_D$  1.3850: Trimethyl-äthylen. Das Nitrosochlorid schmolz bei 70—72°. *tert.* Amylbromid zeigte Sdp. 104—108°,  $n_D^{15}$  1.4405.

II. Frakt., 64—70°, 7.6 g;  $d_4^{15}$  0.696,  $n_D^{16}$  1.4040:  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-äthylen. Gab mit rauch. Salzsäure Methyl-diäthyl-carbinchlorid vom Sdp. 114—117°,  $d_4^{16}$  0.878,  $n_D^{20}$  1.4210.

III. Frakt., 94—98°, 3.8 g;  $d_4^{13}$  0.718,  $n_D^{16}$  1.4145:  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -diäthyl-äthylen. Gab mit rauch. Salzsäure Triäthyl-carbinchlorid vom Sdp. 139—143°,  $d_4^{16}$  0.882,  $n_D^{20}$  1.4293.

Gase waren nicht ausgeschieden.

Die Spaltung begann bei 150°.

#### 8) Spaltung von $(CH_3)_3C.C(:CH_2).CH(CH_2.CH_2.CH_3)_2$ .

Bei der Dehydratation von 45 g 2.2.3-Trimethyl-4-propyl-heptanol-(3) vom Sdp. 236—237.5° wurden 38 g Olefin vom Sdp. 205—207°,  $d_4^{16}$  0.791,  $n_D^{18}$  1.4470 erhalten.

<sup>12)</sup> Dieser Alkohol wurde durch Einwirkung von Methyl-magnesiumbromid auf Methyl-isopropyl-pinakolin erhalten. Die letztgenannte Verbindung wurde durch aufeinanderfolgende Isopropylierung und Methylierung von Pinakolin dargestellt.

Bei der Spaltung dieses Olefins mit 1.5 g Katalysator wurden nach mehrfacher Fraktionierung erhalten:

Gasförmiges Produkt 3 l: Isobutylene.

- I. Frakt., 40—50°, 1 g;  $n_D^{18}$  1.3950.  
 II. „ „, 65—92°, 4.5 „;  $n_D^{18}$  1.4085.  
 III. „ „, 92—97°, 2 „;  $n_D^{18}$  1.4155.  
 IV. „ „, 98—137°, 7 „;  $n_D^{18}$  1.4245.  
 V. „ „, 138—142°, 11 „;  $d_4^{13}$  0.747,  $n_D^{18}$  1.4300.

Rückstand, >142°, 5 g.

Die Spaltung begann bei 175°.

Die V. Frakt., 138—142°, ist  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -dipropyl-äthylen<sup>13)</sup>.

0.1632 g Sbst.: 0.5116 g CO<sub>2</sub>, 0.2080 g H<sub>2</sub>O. — 0.1136 g Sbst. in 15.24 g Benzol:  $\Delta = 0.30^\circ$ .

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

Gef. „, 85.30, „, 14.22; „, 127.6.

Mit konz. Salzsäure entstand Äthyl-dipropyl-carbinchlorid<sup>14)</sup> vom Sdp.<sub>10</sub> 62—64°,  $d_4^{16}$  0.884,  $n_D^{20}$  1.4438. Die Anlagerung von HCl ging nur langsam vor sich.

Der Umstand, daß bei der Spaltung eine größere Anzahl Zwischenfraktionen entsteht, zeigt an, daß in diesem Falle der Prozeß bedeutend komplizierter ist, als nach dem gewöhnlichen Schema dieser Reaktionen.

Moskau, 27. August 1936.

## 116. I. I. Wanin und A. A. Tschernojarowa: Zur Frage der Verschiebung der doppelten Bindung bei 6.7- und 9.10-Oleinsäuren.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Novotscherkassker Industrie-Institutes, U. d. S. S. R.]  
 (Eingegangen am 28. Dezember 1936.)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium der Verschiebung der Doppelbindung bei den Oleinsäuren und im Zusammenhang damit mit der Untersuchung der Anwendbarkeit der von uns ausgearbeiteten Methode zur Darstellung ungesättigter Verbindungen mittels NiCO<sub>3</sub> aus Halogen-Derivaten der Fettsäure-Reihe.

Als Ausgangsmaterial dienten die 6.7-Oleinsäure, die aus Coriander-Fettöl gewonnen wurde, und die 9.10-Oleinsäure von Kahlbaum<sup>1)</sup>. Um befriedigende Ergebnisse zu erzielen, erwies es sich als notwendig, die Säuren unter Luftabschluß aufzubewahren.

Über die Darstellungsweise der Chlor-stearinsäure fanden wir in der Literatur widersprechende Angaben. Albitzky<sup>2)</sup> weist darauf hin, daß man die Chlor-stearinsäure aus der Olein- und Flaidinsäure nach der Methode von Piotrowsky nicht erhält, obwohl dieser die Säure dennoch erhalten und beschrieben hat<sup>3)</sup>. Ferner verlangen die nicht ganz klaren

<sup>13)</sup> vergl. Church, Whitmore u. Grew, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 176 [1934].

<sup>14)</sup> reinst, für wissenschaftliche Zwecke.

<sup>2)</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 100 [1899].

<sup>3)</sup> B. **23**, 2532 [1890].