

**140. Hermann Suida und Franz Drahowzal:
Ceten = Hexadecen-(1)*.**

[Aus d. Institut für Techn. Chemie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule Wien.]
(Eingegangen am 13. Juli 1942.)

Das allgemein angewandte Verfahren der Wasserabspaltung aus den primären Alkoholen führt anscheinend nicht zu einheitlichen α -Olefinen; die hierzu nötigen Temperaturen, welche je nach Art des Alkohols und des Spaltmittels zwischen etwa 250⁰ bis 500⁰ liegen, verursachen zumindest eine teilweise Wanderung der Doppelbindung vom Ende des Moleküls gegen die Mitte zu, es entstehen stets Bindungsisomere in wechselnden Mengen; aber auch Kettenverzweigungen treten nachweislich ein. So konnten z. B. bei einer anderen Arbeit des Erstgenannten durch Feinfraktionierung von Roh-Hexen, das auf verschiedene Weise aus Hexanol-(1) gewonnen worden war, stets nur Gemische der drei bindungsisomeren Hexene, daneben aber auch Methylpentene und Dimethylbutene nachgewiesen werden; je nach dem angewandten Wasserabspaltungs-Verfahren und der Temperatur war die Umwandlung des erstgebildeten Hexen-(1) verschieden weit vorgeschritten.

Bei primären Alkoholen mit höherer Kohlenstoffzahl erfolgt die Wasserabspaltung anscheinend leichter, und man kann bei Ansetzen von Vakuum an die Kontaktapparatur die Umwandlung der α -Olefine in Bindungs- und Kettenisomere weitgehend zurückdrängen, eine Tatsache, die noch kaum Beachtung gefunden hat; die Berührungszeit des erstgebildeten α -Olefins mit dem heißen Kontakt wird hierdurch bedeutend herabgesetzt und die Gelegenheit zur Isomerisierung verringert. Man erhält so zwar reinere Stoffe, aber noch immer nicht vollkommen einheitliche. Eine völlige Abtrennung der Isomeren z. B. durch Destillation ist hier praktisch unmöglich.

Die Spaltung der Ester der primären Alkohole durch zersetzende Destillation liefert bei Anwendung höhermolekularer Alkohole deswegen bessere Ergebnisse, weil die Zersetzungstemperaturen in der Regel niedriger liegen als die Spalttemperaturen bei der Kontaktsplattung der Alkohole. Aber auch durch diese Arbeitsweise läßt sich die Bildung gewisser Mengen Isomerer neben den α -Olefinen anscheinend nicht vermeiden. Auch die gelegentlich beobachtete Entstehung von Ceten bei 6-stdg. Kochen von Cetylalkohol mit Phosphoroxychlorid¹⁾ schließt die Bildung von Bindungsisomeren nicht aus; denn die lange Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur verursacht erfahrungsgemäß eine teilweise Verschiebung der Doppelbindung.

Die hergestellten Cetene sind demnach nicht als rein und einheitlich anzusehen. B. T. Brooks und I. Humphrey²⁾ haben erstmals Zweifel über die Einheitlichkeit der bisher gewonnenen Cetene geäußert. H. I. Waterman, P. van 't Spijker und H. A. van Westen³⁾ bemühten sich, das durch Spaltung des Cetylpalmitats gewonnene Ceten über das Dibromid zu reinigen, wengleich u. E. weder die Bromanlagerung noch seine Abspaltung geeignet ist, die neuerliche Bildung geringer Mengen von Bindungsisomeren auszu-

*) Wir danken dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau für die Förderung der Arbeit durch Beistellung von Arbeitsmitteln.

¹⁾ R. H. A. Plimmer und W. J. N. Burch, Journ. chem. Soc. London **1929**, 282.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 841 [1918].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1103 [1929].

schließen. Auch die späteren Bemühungen von S. L. Langedijk und P. L. Stedehouder⁴⁾ und von N. Schoorl⁵⁾, zu einwandfreien Kennzahlen von Ceten zu gelangen, sind mangels neuer Verfahren zur Reinigung von Rohhexadecen-(1) kaum als erfolgreich anzusehen.

Hieraus ist zu verstehen, weshalb in dem Tabellenwerk von G. Egloff⁶⁾ so weit auseinanderliegende Kennzahlen für Ceten (Hexadecen-(1)) zu finden sind und daß verlässliche Kennzahlen nicht nur für das Ceten, sondern auch für andere höhermolekulare Olefine fehlen. Niedermolekulare Olefine lassen sich heute aus den Gemischen mit Isomeren durch Feinfraktionierung leicht einwandfrei abtrennen; für höhermolekulare versagt das Verfahren der Feinfraktionierung bei dem derzeitigen Stand ihrer Ausbildung.

Den Weg der Synthese höhermolekularer Olefine unter Ausschluß von Bedingungen, die eine Isomerisierung hervorrufen, haben erstmals A. P. Kozacik und E. E. Reid⁷⁾ besprochen, indem sie rein zugängliche um jeweils 3 Kohlenstoffatome ärmere α -Brom-paraffine grignardierten und mit Allylbromid umsetzten. Diese Synthese wurde vorher durch die Arbeiten von M. Tiffeneau⁸⁾, V. Grignard⁹⁾, J. v. Braun, H. Deutsch und A. Schmatloch¹⁰⁾, P. T. Brooks und I. Humphrey²⁾, A. Kirrmann¹¹⁾ und R. Wilkinson¹²⁾ gut ausgebaut und für die Reindarstellung von Olefinen bis zu C₁₁ benützt. A. P. Kozacik und E. E. Reid stellten die α -Olefine C₁₃H₂₆, C₁₅H₃₀, C₁₇H₃₄, C₁₉H₃₈ her und erzielten Ausbeuten von 43—77%.

Auf gleiche Weise haben A. W. Schmidt, V. Schoeller und K. Eberlein¹³⁾ die α -Olefine C₉H₁₈, C₁₀H₂₀, C₁₁H₂₂, C₁₂H₂₄, C₁₃H₂₆, C₁₅H₃₀, C₁₇H₃₄ und C₂₁H₄₂ hergestellt. Ihre Kennzahlen weichen von Kennzahlen gleicher Stoffe von A. P. Kozacik und E. E. Reid z. Tl. wesentlich ab.

Kürzlich hat F. Asinger¹⁴⁾ mitgeteilt, daß α -Olefine „im allgemeinen ohne merkbare Wanderung der Doppelbindung“ aus den α -Halogeniden durch Erhitzen mit Silberstearat oder Silberpalmitat in Benzollösung auf 200—250° in verhältnismäßig guten Ausbeuten erhalten werden können; so hat er neben Dodecen-(1) nur etwa 5—7% Dodecen-(2) nachweisen können. Es war also nur eine geringfügige Verschiebung der Doppelbindung eingetreten, die nach Ansicht von Asinger auch bei der Darstellung der α -Olefine durch Grignardierung von Alkylbromid und Kupplung mit Allylbromid „immer mehr oder weniger“ zu beobachten ist. Diese Ansicht stützt der Autor auf einen einzigen Versuch¹⁵⁾, bei dem α -Tridecylen aus Decylbromid und Allylbromid hergestellt wurde. In allen Fällen wird der Reinheitsnachweis lediglich durch oxydative Spaltung des Olefins mit Ozon oder Kaliumpermanganat, Rekti-

⁴⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 526 [1937].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 719 [1938].

⁶⁾ „Physical Constants of Hydrocarbons“, New York 1939.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2436 [1938].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 481 [1904].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 840 [1904].

¹⁰⁾ B. **45**, 1253 [1912].

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 988 [1926].

¹²⁾ Journ. chem. Soc. London **120**, 3057 [1931].

¹³⁾ B. **74**, 1313 [1941].

¹⁴⁾ B. **75**, 656, 660 [1942].

¹⁵⁾ B. **75**, 658 [1942].

fikation der erhaltenen Fettsäuren und Identifizierung derselben durch die Säurezahl geführt.

Daß die auf dem Wege der Synthese über die Grignard-Verbindungen hergestellten α -Olefine durch β -Olefine verunreinigt sind, ist höchst unwahrscheinlich, weil bei dieser Arbeitsweise höhere Temperaturen vernieden werden. Ferner ist das Verfahren der oxydativen Spaltung der Olefine als Konstitutionsbeweis nur in grober Annäherung zulässig, da gebildete Carbon-säuren erfahrungsgemäß langsam unter Verringerung der Kohlenstoffzahl weiteroxydiert werden. Schließlich liefert folgender Versuch den Beweis, daß durch Synthese mit Grignard-Verbindungen einheitlich reine α -Olefine hergestellt werden können:

Von A. W. Schmidt und Mitarbeitern¹³⁾ wurde unter anderem auch das Pentadecen-(1), und zwar aus Laurylbromid und Allylbromid hergestellt. Wir haben ebenfalls Pentadecen-(1), aber aus Laurylchlorid und Allylchlorid oder Allylbromid hergestellt. Die so an verschiedenen Orten von verschiedenen Chemikern unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Präparate waren auch hinsichtlich der empfindlichsten Konstante, des Schmelzpunkts, der schon auf die geringsten Verunreinigungen mit Bindungsisomeren reagiert, völlig identisch (Schmp. -4.0° ; n_D^{20} 1.4394). Würden sich neben dem α -Olefin stets gewisse Mengen β -Olefin bilden, so müßten die gebildeten Mengen unter verschiedenen Arbeitsbedingungen unbedingt schwanken, und es müßten die Endprodukte deutliche Abweichungen im Schmelzpunkt und in der Lichtbrechung zeigen.

Ceten = Hexadecen-(1)

Darstellung	d_4^{20}	n_D^{20}	Sdp.	Schmp.
Eigene durch Synthese	0.7820	1.4419	9.5 Torr 142.1—142.2 ^o	+3.8—3.9 ^o *)
F. Krafft ¹⁶⁾ durch Esterspaltung ..	—	—	—	+4.0—4.1 ^o
H. I. Waterman, P. van't Spijker u. H. A. van Westen ²⁾	0.7825	1.4419	15.5 Torr 157.5 ^o	+2.2
E. B. Evans ¹⁷⁾ aus Walrat	0.7827	1.4418	11.5 Torr 158 \pm 1 ^o	—
H. Gault u. Y. Altchidjian ¹⁸⁾ aus Walrat	0.781	1.4407	15 Torr 150—160 ^o	+3.5
S. L. Langedijk u. P. H. Stede- houder ⁴⁾ , Esterspaltung	—	1.4411	154.5—155 ^o	—
N. Schoorl ⁵⁾	0.7823	1.4415	—	—

*) Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt liegen genau auf gleicher Höhe.

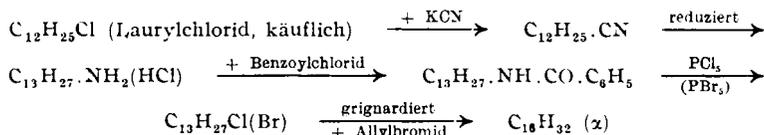
Die Olefine $C_{14}H_{28}$, $C_{16}H_{32}$ und $C_{18}H_{36}$ wurden bisher nicht synthetisch hergestellt, anscheinend weil die Komponenten hierfür nicht unmittelbar zu-

¹⁶⁾ B. 16, 3018 [1883].

¹⁷⁾ Journ. Instn. Petrol. Technologists 24, 321 [1938].

¹⁸⁾ Ann. Chim. [10] 2, 209 [1924].

gänglich sind und ihre Gewinnung in genügender Menge zweifellos eine recht mühevoll Arbeit bedeutet. Da das Ceten von den obigen drei Olefinen am meisten interessiert, haben wir vorerst diesen Kohlenwasserstoff auf folgende Weise synthetisch hergestellt:



Die für sich bekannten Teilumsetzungen boten infolge der relativ großen umzusetzenden Mengen (es wurden 1200 g Laurylchlorid verarbeitet) z. Tl. mancherlei Schwierigkeiten und erforderten verschiedene Abänderungen, damit das Endprodukt in genügender Menge gewonnen werden konnte; sie werden, soweit sie methodisch wesentlich und für spätere Arbeiten grundlegend sind, im Versuchsteil näher beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

n-Tridecannitril, $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}$, wurde aus Dodecylchlorid durch Umsetzung mit KCN hergestellt, da das leichter reagierende Dodecylbromid oder reiner Laurylalkohol derzeit nicht erhältlich ist. Da für die Herstellung größerer Mengen die hier üblichen starken Verdünnungen mit Alkohol stören, wurden die von J. R. Ruhoff¹⁹⁾ für Bromide angegebenen Ansätze für das Laurylchlorid überprüft und schließlich Laurylchlorid nach folgender Vorschrift verarbeitet:

Ein Vierhalskolben (2 l Inhalt) mit vier Normalschliffen wird mit 300 g Laurylchlorid, 950 ccm 95-proz. Alkohol und 75 g KCN beschickt (Thermometer in der Flüssigkeit, Rückflußkühler, KPG-Rührer, Stutzen mit Stöpsel geschlossen). Unter Rühren wird 15—20 Stdn. auf dem Wasserbad im Kochen gehalten, dann werden weitere 75 g KCN zugegeben und wieder 15—20 Stdn. gekocht. Der Bodenkörper besteht nun zum größten Teil aus KCl. Der Rückflußkühler wird gegen einen Destillationskühler getauscht; unter Rühren wird nun die Hauptmenge Alkohol (600—700 ccm) abdestilliert; dann werden nacheinander mehrmals je 100 ccm Benzol zugegeben und mit dem Benzol schließlich das ganze Wasser und der ganze Alkohol als azeotropes Gemisch unter 70° abgetrieben. Nur so läßt sich das Reaktionsgemisch ohne Emulsionsbildung und Verluste aufarbeiten. Die zurückgebliebene Salzmasse wird nun mehrmals mit heißem Benzol ausgelaugt, die Salzmasse mit 300 ccm heißem Wasser gelöst, mit wenig Benzol ausgeschüttelt, das Benzol mit der Hauptmenge vereint. Das erkaltete Benzol scheidet etwas Tridecylamid in Krystallen aus, die nun leicht abfiltriert werden können. Die klare Benzollösung wird mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl- und CN-Reaktion gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, das Benzol abdestilliert, dann im Vak. 2-mal fraktioniert. Die Fraktionierung läßt sich leicht so führen, daß chlorrfreies Nitril und nitrilhaltiges nicht umgesetztes Chlorid neben etwas Tridecylamid erhalten werden.

Diese Art der Aufarbeitung umgeht die Bildung kaum trennbarer Emulsionen, die andernfalls durch geringe Mengen von entstandenem tridecylsaurem Kalium hervorgerufen werden.

Das nitrilhaltige Laurylchlorid wird für die nächste Charge verwendet.

¹⁹⁾ Org. Syntheses 16, 35—38 [1936].

Wir erhielten so wiederholt etwa je 158 g reinstes Tridecannitril neben je 113 g nitrilhaltigem Laurylchlorid und je etwa 15–20 g Tridecylsäureamid, so daß die Ausbeute an Rein-Nitril unter Einrechnung des wiedergewonnenen Chlorids 88% d. Th. betrug.

Eigenschaften des *n*-Tridecannitrils²⁰).

d_4^{20} 0.8254, n_D^{20} 1.4389, Sdp._{10.5} 150.6°, Sdp.₁₂ 152.8°, Sdp.₁₆ 160.2°, Sdp.₁₈ 164.0°, Sdp.₂₁ 168.2°, Sdp.₃₅ 182.0°, Sdp.₄₈ 190.2°, Sdp.₁₀₂ 214.0°.

n-Tridecylamin-hydrochlorid²¹), $C_{13}H_{29}N, HCl$.

Wir erhielten dieses Salz aus dem Tridecansäurenitril in Ausbeuten von etwa 90% d. Th. unter nachfolgend beschriebenen Bedingungen. Wesentlich für eine gute Ausbeute ist ein geringer Natrium-Überschuß und eine kurze Reaktionszeit; andernfalls läuft die Reduktion schnell weiter bis zum Tridecan. Bei der Aufarbeitung bereitet das seifenartige Verhalten des Salzes in Gegenwart von Wasser wegen Bildung untrennbarer Emulsionen Schwierigkeiten, die sich nur durch Ausschließung von Butylalkohol und Wasser umgehen lassen.

Ein Zweihalsschliffkolben von 2 l Inhalt mit Rückflußkühler und mit Ätzkalk gefülltem Schutzrohr wird mit je 150 g Tridecansäurenitril und 1350 ccm absol. *n*-Butylalkohol beschickt; durch den zweiten mit Stöpsel verschließbaren Stutzen werden 102 g Natrium in erbsgroßen Stücken innerhalb 2–2½ Stdn. eingetragen, wobei die Temperatur im Kolben bis auf 125° ansteigt; wenn das Natrium vollständig gelöst ist, wird unter Kühlung mit Eiswasser mit etwa 400 ccm konz. Salzsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion so rasch als möglich neutralisiert und dadurch der Reduktionsprozeß abgebrochen; dann wird das azeotrope Gemisch Butylalkohol-Wasser abdestilliert, wobei die Temperatur nicht über 102° steigen darf; durch 2- bis 3-malige Zugabe von Wasser wird der Butylalkohol fast vollständig abgetrieben, bis auftretendes Schäumen die Destillation behindert; der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Porzellanschale gebracht; unter Rühren wird auf dem Wasserbad bis zur krümeligen Masse verdampft, dann im Trockenschrank (105°) unter wiederholtem Zerreiben der Salzmasse, schließlich im Vakuumexsiccator über Ätzkalk getrocknet. Die Salzmasse wird nun in eine große Extraktionshülse gebracht und in einem Heißextraktor mit wassergesättigtem Essigester extrahiert. Aus dem Essigester krystallisiert das Hydrochlorid der Base in fettglänzenden, farblosen, derben Krystallen, die über Ätzkalk im Vak. getrocknet werden. 163–168 g, 90–93% der theoret. Ausbeute. Das Salz ist in wasserhaltigem Äther oder Essigester warm leicht löslich, in den trocknen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Benzoyl-*n*-tridecylamin²²), $C_{13}H_{23}N \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Die Verbindung läßt sich glatt auch in großen Mengen durch Zusammenschmelzen von Tridecylamin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Benzol als

²⁰) R. Merckx, J. Verhulst u. P. Bruylants, Bull. Soc. chim. Belg. **42**, 177 [1933]; A. H. Ford-Moore u. J. W. C. Phillips, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** ([4] 15) 847 [1934]; E. Lutz, B. **19**, 1438 [1886].

²¹) Vergl. E. Lutz, B. **19**, 1436 [1886]; J. Blau, Monatsh. Chem. **26**, 101 [1905]; Y. Asahina, C. **1927** II, 265; L. W. J. Holleman u. D. R. Koolhaas, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 666 [1939].

²²) Y. Asahina, Fußn. 21, hat die Verbindung hergestellt und ihren Schmelzpunkt mit 69° angegeben.

Verteilungsmittel und darauf folgendes längeres Erhitzen herstellen. H. Franzen²³⁾ hat dieses Verfahren der Benzoylierung bei aromatischen Aminen erprobt; auch bei aliphatischen ist es ohne weiteres durchführbar und besonders bei größeren Stoffmengen der Schotten-Baumannschen vorzuziehen.

423 g Tridecylamin-hydrochlorid werden in 630 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst; nach Zugabe von 255 g Benzoylchlorid wird am Rückflußkühler 85 Stdn. in einem auf 108—110° gehaltenen Ölbad erhitzt; durch eine in die Flüssigkeit eintauchende Capillare wird zweckmäßig ein sehr schwacher Kohlensäurestrom zum Abführen des Chlorwasserstoffs geleitet; der Rückflußkühler ist mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Nunmehr wird im gleichen Gefäß unter Rühren mehrmals mit Wasser, nachher mit Soda-Lösung heiß digeriert und die Waschflüssigkeit jeweils abgehebert; dann wird das Benzol abdestilliert, die Masse in geschmolzenem Zustand aus dem Reaktionsgefäß in eine Schale gebracht, nach dem Erstarren gepulvert und aus 95-proz. Alkohol 2-mal umkrystallisiert; der Schmelzpunkt ändert sich dann nicht mehr. Ausb. an reiner Subst. 490 g (90% d. Th.). Schmp. 70.6°.

Ber. Mol.-Gew. 303.5, N 4.61. Gef. Mol.-Gew. 303.6, N 4.62, 4.65.

Silberglänzende Schuppen oder Nadeln, leicht löslich in Benzol, Essigester und warmem Alkohol.

n-Tridecylchlorid-(1), C₁₃H₂₇Cl.

Die Herstellung erfolgte nach dem von J. v. Braun und W. Sobecki²⁴⁾ benützten Verfahren unter Abänderung der Aufarbeitung.

In einem Zweihalschliffkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Chlorcalciumschutzrohr werden 200 g Benzoyl-tridecylamin geschmolzen und durch den mit Stopfen schließbaren zweiten Stutzen unter Umschwenken in dem Maße, als es die stürmische Reaktion zuläßt, 152 g PCl₅ eingetragen. Sobald das ganze PCl₅ in Lösung gegangen ist (1—1½ Stdn.), wird durch absteigenden Kühler aus einem Ölbad (160—210°) das entstandene Phosphoroxychlorid abdestilliert, wobei die Dampftemperatur nicht über 110° steigen darf. Ist nahezu die gesamte Menge des POCl₃ abgetrieben, so wird mit Petroläther aufgenommen, mit Wasser und dann mit Soda-Lösung säurefrei gewaschen. Das POCl₃ wird mit Eiswasser zersetzt; die abgeschiedenen öligen Anteile werden mit Petroläther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der gewaschenen Reaktionsmasse zugefügt. Nach dem Trocknen der trüben Petrolätherlösung mit wasserfreiem Na₂SO₄ wird der Petroläther abdestilliert und das zurückgebliebene Öl im Vak. in eine nur aus Benzonnitril bestehende Fraktion und eine das Tridecylchlorid neben etwas Nitril enthaltende Fraktion zerlegt. Teeriger Rückstand etwa 20 g. Es ist wesentlich, nunmehr die Chloridfraktion neuerlich mit 10-proz. Soda-Lösung, dann mit Wasser gut zu waschen; nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird durch Schütteln mit 3-mal 6 ccm konz. Schwefelsäure das noch vorhandene Benzonnitril zerstört; es wird mit Wasser, dann mit Soda-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Benzol verdünnt und über Natriumsulfat getrocknet; nach Abtreiben des Benzols wird im Vak. destilliert. 96.5 g Tridecylchlorid (67% d. Th.).

Wird nach der Literaturangabe das Chlorid mit dem Nitril unmittelbar aus der Reaktionsmasse abdestilliert, so ist die Ausbeute geringer und die Reinheit des Chlorids mangelhaft. n_D^{20} : 1.4460; d_4^{20} : 0.8668; Sdp.₃ 135.7—136°.

Ber. Cl 16.25, Mol.-Gew. 218.5. Gef. Cl 16.26, 16.32, Mol.-Gew. 218.2, 218.3.

²³⁾ B. 42, 2465 [1909].

²⁴⁾ B. 44, 1464 [1911].

n-Tridecylbromid-(1)²⁵, C₁₃H₂₇Br.

Dieses Präparat wurde in analoger Weise mit PBr₅ gewonnen. Die Umsetzung verläuft nicht so glatt wie beim Chlorid. Hier entsteht in wesentlicher Menge aus dem Benzotrinitril Benzoesäure, die bei der Aufarbeitung sehr stört; auch bereitet die Bildung von Emulsionen Schwierigkeiten. Ausb. 52.5% der Theorie. n_D^{20} 1.4601 (1.4574 Noller u. Gordon); d_4^{20} 1.0262; d_{20}^{20} 1.0281 (d_{20}^{20} 0.9644 Noller u. Gordon); Schmp. 6.0° (5.94° Meyer u. Reid); Sdp._{9,5} 148—149° (Sdp.₁₂ 150° Ruzicka, Stoll u. Schinz).

Ber. Br 30.37. Gef. Br 30.44.

Ceten (Hexadecen-(1)), C₁₆H₃₂.

Für die Herstellung von α -Olefinen wurde bisher immer ein Alkylbromid und Allylbromid verwendet. Da das Tridecylbromid aus dem Benzoyltridecylamin viel schlechter zugänglich ist als das Tridecylchlorid, so wurde auch dieses zur Herstellung der Grignard-Verbindung verwendet und dann mit Allylbromid umgesetzt.

Die Herstellung der Grignard-Verbindung erfolgte in beiden Fällen glatt; es wurden gewöhnliche Grignard-Späne benützt, und oft konnte die Reaktion ohne Hilfsmittel (Jod) in Gang gebracht werden.

Ein Zweihalsschliffkolben von 500 ccm Inhalt (mit Tropftrichter, mit Schliffstopfen und Destillationskühler mit aufgeschliffenem Zweihalskölbchen als Vorlage, diese durch ein Natronkalk-Chlorcalcium-Rohr abgeschlossen) wird mit 12.2 Magnesiumspänen beschickt. Man läßt etwa 200 ccm absol. Äther in 3—4 Portionen in den Kolben fließen und destilliert ab; so werden die ganze Apparatur und die Späne vollständig getrocknet; nun wird der Destillationsbogen rasch entfernt, der Kühler als Rückflußkühler aufgesteckt und mit dem Schutzrohr versehen. Dieses Trocknen der Späne und der Apparatur ermöglicht ein leichtes Anspringen der Reaktion.

131 g Tridecylbromid und 230 ccm absol. Äther werden nun allmählich auf die Späne fließen gelassen und der Kolben durch heißes Wasser erwärmt, bis die Reaktion in Gang kommt (3—4 Std.). Dann werden 80 g Allylbromid in 50 ccm Äther innerhalb 1½ Std. unter Eiskühlung zutropfen gelassen, zum Schluß wird erwärmt. Die Masse wird mit Eis vorsichtig zersetzt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und nach Abfiltrieren der Äther abdestilliert. Nun wird das Öl 3 Tage über Natriumdraht stehen gelassen, um nicht in Reaktion getretenes Tridecylbromid zu entfernen, das sich durch Fraktionieren vom Ceten nicht restlos abtrennen läßt. Das Roh-Ceten wird im Vak. fraktioniert. Ausb. 52 g Ceten innerhalb 1° übergehend. 46.6% d. theoret. Ausbeute.

In gleicher Weise wird mit Tridecylchlorid gearbeitet. 88.4 g Tridecylchlorid, 10.3 g Grignard-Späne, 200 ccm absol. Äther, 75 g Allylbromid. Erhalten 43.8 g Ceten innerhalb 8° übergehend = 48.3% d. theoret. Ausbeute.

Viscositäten des Cetens: 20°	3.85 cst,	80°	1.46 cst,	
	38°	2.70 cst,	99°	1.19 cst,
	50°	2.20 cst,	100°	1.17 cst.

²⁵) L. Ruzicka, M. Stoll u. H. Schinz, *Helv. chim. Acta* **11**, 670 [1928]; J. D. Meyer u. E. E. Reid, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 1574 [1933]; C. R. Noller u. J. J. Gordon, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 1090 [1933]; A. P. Kozacik u. E. E. Reid, *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 2436 [1938]; N. Turkiewicz, *B.* **72**, 1060 [1939].