

89. Friedrich Asinger und Hans Eckoldt: Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit höherer Alkylhalogenide.

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammo- iakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]
(Eingegangen am 5. Mai 1943.)

Vor einiger Zeit wurde berichtet, daß bei der Chlorierung und Bromierung von höhermolekularen geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der Hauptsache sekundäre Halogenide gebildet werden, die in etwa äquimolarem Verhältnis zueinander entstehen¹⁾.

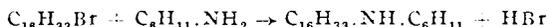
Es war nun von Interesse, die Reaktionsfähigkeit des Halogens in Abhängigkeit von seiner Stellung im Molekül kennenzulernen. Eine diesbezügliche Untersuchung scheiterte bislang an dem Fehlen definierter isomerer Alkylhalogenide von passender Molekülgröße.

Für Arbeiten auf verschiedenen Gebieten benötigten wir die 8 isomeren *n*-Hexadecylbromide, über deren Darstellung und Reaktionsvermögen, vorläufig gegenüber Cyclohexylamin in homogener Phase, in vorliegender Arbeit berichtet wird.

Die Darstellung dieser Verbindungen setzte die entsprechenden *n*-Hexadecanole voraus, über welche allein sich Halogen mit einem bestimmten C-Atom des Hexadecans verknüpfen läßt.

Beschrieben sind bisher nur Hexadecanol-(1) und -(3)²⁾. Zur Herstellung der übrigen sechs *n*-Hexadecanole wurde entweder die direkte Grignard-Synthese aus Alkylmagnesiumhalogenid und Aldehyd oder die Reduktion der entsprechenden *n*-Hexadecanone durchgeführt. Durch letztgenannte Arbeitsweise stellten wir *n*-Hexadecanol-(4) erstmalig dar. Die Überführung der Hexadecanole in die Hexadecylbromide erfolgte durch Bromwasserstoff bei 110°.

Als Gradmesser für das relative Reaktionsvermögen der Hexadecylbromide diente die Geschwindigkeit ihrer Umsetzung mit Cyclohexylamin bei 90° in homogenem System. Der Ablauf dieser Reaktion, die, wie durch einen Vorversuch mit 8-Brom-hexadecan bestätigt wurde, nach der Gleichung



verläuft, läßt sich durch fortlaufende Titration des Brom-Ions nach Volhard verfolgen.

Durch Anwendung eines großen Cyclohexylamin-Überschusses wurden die Bedingungen zu einem pseudomonomolekularen Reaktionsablauf geschaffen. Es galt also die Beziehung:

$$k = \frac{1}{0.4343 \cdot t} \times \log \frac{a}{a-x} \quad ^3)$$

Die nach dieser Gleichung aus den Versuchsergebnissen errechneten *k*-Werte und die sich aus diesen ergebenden Halbwertszeiten sind im folgenden zusammengestellt.

¹⁾ F. Asinger, B. **75**, 668 [1942].

²⁾ Nach Messer, Chem. News **138**, 293 [1929], entsteht Hexadecanol-(2) vielleicht aus Ceten und starker Schwefelsäure. Bei dieser Arbeitsweise kann jedoch nach unseren heutigen Kenntnissen kein einheitlicher Körper gebildet werden (vergl. P. Baumgarten, B. **75**, 977 [1942]).

³⁾ *k* = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, *t* = Zeit in Min., *a* = Anfangskonzentration des Hexadecylbromids und *x* = nach der Zeit *t* umgesetzte Substanzmenge.

Alkylbromid	k im Mittel	Halbwertszeit in Min.
1-Brom- <i>n</i> -hexadecan	0.0752	9.2
2-Brom- <i>n</i> -hexadecan	0.001669	415
3-Brom- <i>n</i> -hexadecan	0.000686	1010
4-Brom- <i>n</i> -hexadecan	0.000614	1129
5-Brom- <i>n</i> -hexadecan	0.000726	956
7-Brom- <i>n</i> -hexadecan ⁴⁾	0.000659	1052
8-Brom- <i>n</i> -hexadecan	0.000694	1000

Die sek. Hexadecylbromide-(3) bis -(8) reagieren mit Cyclohexylamin praktisch gleich schnell, das sek. Hexadecylbromid-(2) reagiert etwa doppelt so schnell. Das primäre Hexadecylbromid setzt sich etwa 100-mal so rasch als die sekundären Hexadecylbromide-(3) bis -(8) bzw. etwa 50-mal so rasch als das 2-Brom-hexadecan um.

Eine entsprechende Untersuchung der Hexadecylchloride wurde auf das primäre Hexadecylchlorid und ein beliebiges sekundäres *n*-Hexadecylchlorid beschränkt; da alle sekundären *n*-Hexadecylbromide mit Ausnahme des 2-Isomeren gleich schnell reagieren, war dies auch für die Chloride anzunehmen.

Als Modellsubstanz diente das 4-Chlor-*n*-hexadecan.

Die Ergebnisse der Messungen, die unter den gleichen Bedingungen wie bei den Bromiden vorgenommen wurden, sind in der nachstehenden Tafel zusammengestellt.

Alkylchlorid	k im Mittel	Halbwertszeit in Min.
1-Chlor- <i>n</i> -hexadecan	0.000998	696
4-Chlor- <i>n</i> -hexadecan	0.0000783	88 700

Das primäre Hexadecylchlorid reagiert mit Cyclohexylamin annähernd gleich schnell wie die sekundären Hexadecylbromide, das untersuchte sekundäre Hexadecylchlorid etwa 100-mal langsamer als die sekundären Hexadecylbromide bzw. etwa 10000-mal langsamer als das primäre Cetyl bromid.

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden zwar bisher nur für die Reaktion mit Cyclohexylamin bei 90° erhalten, doch darf wohl angenommen werden, daß die Abstufung im Reaktionsvermögen sich bei anderen analogen Umsetzungen ähnlich verhält und somit einen Maßstab für die Anwendungsmöglichkeiten höhermolekularer, durch Halogenierung erhaltener Alkylhalogenide zu Synthesen liefert.

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß eine chemische Aufschließung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Monochlorierung für Umsetzungen mit Stoffen vom Typus des Cyclohexylamins wenig aussichtsreich ist, da die bei der Chlorierung als Hauptbestandteil⁵⁾ entstehenden sekundären Monochloride sich durch außerordentlich schlechte Reaktionsfähigkeit auszeichnen.

Erfolgversprechend sind Bromierungsprodukte, die mit ähnlichen Geschwindigkeiten reagieren wie die primären Chloride, die aus den höher-

⁴⁾ Das 6-Brom-*n*-hexadecan wurde von den Messungen ausgeschlossen, da es nicht in genügender Reinheit zur Verfügung stand (vergl. Versuchsteil).

⁵⁾ Vergl. F. Asinger, B. **75**, 668 [1942].

molekularen Fettalkoholen mit Chlorwasserstoff hergestellt werden und für technische Synthesen heute fast ausschließlich in Betracht kommen⁶⁾.

Obwohl, gleiche Kettenlänge vorausgesetzt, primäres Chlorid und sekundäres Bromid bei der doppelten Umsetzung etwa gleich schnell reagieren, ist zu berücksichtigen, daß bei den sekundären Halogeniden allgemein eine sehr viel größere Neigung zur Olefinbildung besteht.

Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, bei den sehr viel langsamer reagierenden sek. Alkylchloriden durch eine beliebige Temperatursteigerung zu brauchbaren Reaktionszeiten zu gelangen, da dann weitgehend Olefinbildung eintritt.

Beschreibung der Versuche.

n-Hexadecanol-(1): Handelsüblicher Cetylalkohol wurde durch Rektifikation⁷⁾ gereinigt und die bei 50.4⁰ schmelzende Fraktion (etwa 80%) verwendet.

n-Hexadecanol-(2): Das bereits von Krafft⁸⁾ bzw. von Ruzicka u. Stoll⁹⁾ beschriebene *n*-Hexadecanon-(2) läßt sich einfacher folgendermaßen darstellen: Zu 63 g Magnesiumspänen nach Grignard und 350 ccm absol. Äther 285 g Methylbromid bei -30⁰ innerhalb von 2 Stdn. zugeben, sodann 493 g Tetracyanid¹⁰⁾ in 300 ccm Äther langsam zutropfen lassen und 5 Stdn. unter Rückfluß kochen. Bei +5⁰ mit überschüss. verd. Salzsäure versetzen und nochmals 5 Stdn. kochen. Nach Aufarbeitung 350 g Rohketon. Insgesamt 1050 g Rohketon wurden rektifiziert und die Fraktion aufgefangen, die im Analysator⁷⁾ den Schmelzpunkt 43.5⁰ zeigte. Ausb. 610 g Methyltetracyclketon, d. s. 40% ber. auf Tetracyanid. Sdp.₂ 138—140⁰.

C₁₆H₃₂O (240.48). Ber. C 79.91, H 13.44. Gef. C 79.81, H 13.45.

Semicarbazon: Aus Alkohol Rhomben vom Schmp. 129—130⁰¹¹⁾.

C₁₇H₃₃ON₃ (297.54). Ber. C 68.62, H 11.88, N 14.12. Gef. C 68.63, H 11.88, N 14.14.

p-Nitro-phenylhydrazon: Aus Essigester gelbe Prismen, Schmp. 106—107⁰.

C₂₂H₃₇O₂N₃ (375.52). Ber. C 70.36, H 9.93, N 11.18. Gef. C 70.95, H 9.96, N 11.40..

Reduktion: 600 g *n*-Hexadecanon-(2) wurden in 1 l Cyclohexan gelöst und bei 200⁰ und 200 Atm. mit Wasserstoff bei Ggw. eines Kobaltkatalysators¹²⁾ quantitativ reduziert. Nach der Rektifikation, bei der die Fraktion vom Schmp. 43—44⁰ abgenommen wurde, wurden 580 g Hexadecanol-(2) erhalten, d. s. 95% d. Th., Sdp.₁ 135⁰.

C₁₆H₃₄O (242.50). Ber. C 79.24, H 14.16. Gef. C 79.45, H 14.18.

⁶⁾ Vergl. W. Schrauth, Chem.-Ztg. **58**, 877 [1934].

⁷⁾ Die Rektifikation aller in dieser Arbeit beschriebenen Produkte wurde mit Hilfe der von Jantzen und Tiedke, Journ. prakt. Chem. [2] **127**, 277 [1930], angegebenen Kolonne durchgeführt. Die einzelnen Fraktionen wurden nach dem Schmp. im Analysator abgenommen. Dieses Prinzip bewährte sich ausgezeichnet und gab die sichere Gewähr für die Reinheit der Stoffe. Die Kolonne war mit einem versilberten Hochvakuummantel umgeben und wurde elektrisch beheizt. Rücklaufverhältnis durchschnittlich 1:7.

⁸⁾ B. **15**, 1707 [1882].

⁹⁾ Helv. chim. Acta **11**, 670 [1928].

¹⁰⁾ Zur Darstellung höhermolekularer aliphatischer Nitrile vergl. Ztschr. physiol. Chem. **266**, 158 [1940].

¹¹⁾ Ruzicka, Stoll u. Schinz, Helv. chim. Acta **11**, 670 [1928], geben als Schmelzpunkt 117—118⁰ an.

¹²⁾ Nach Franz. Pat. 843305.

Phenylurethan: Lange Prismen aus Essigester, Schmp. 58—59°.

$C_{23}H_{39}O_2N$ (361.62). Ber. C 76.39, H 10.89, N 3.87. Gef. C 76.12, H 10.84, N 3.75.

n-Hexadecanol-(3): Die Herstellung von *n*-Hexadecanon-(3) nach Senderens¹³⁾ (Überleiten von Propion- und Myristinsäure über Thoriumoxyd bei 420°) ergab keine guten Ausbeuten¹⁴⁾. Das Keton wurde schließlich nach Krafft¹⁵⁾ in der Ausführungsform von Morgan u. Holmes¹⁶⁾ durch Erhitzen eines Gemisches von propion- und myristinsäurem Barium bei gutem Vakuum hergestellt. Ausb. 50% d. Th., Sdp.₂ 140°, Schmp. 43—44°.

$C_{16}H_{32}O$ (240.48). Ber. C 79.91, H 13.44. Gef. C 79.74, H 13.32.

p-Nitro-phenylhydrazon: Aus Essigester Nadeln, Schmp. 82°

$C_{22}H_{37}O_2N_3$ (375.52). Ber. C 70.36, H 9.93, N 11.18. Gef. C 70.53, H 10.05, N 11.14.

Die Reduktion des Ketons mit Natrium in siedendem Amylalkohol führt nach Pikard u. Kenyon¹⁷⁾ zu schlechten Ausbeuten. Sie läßt sich mit dem genannten Kobaltkatalysator quantitativ durchführen. Sdp.₄ 150°, Schmp. 40°¹⁸⁾.

$C_{16}H_{34}O$ (242.50). Ber. C 79.24, H 14.16. Gef. C 79.55, H 14.20.

Phenylurethan: Aus Essigester lange Prismen, Schmp. 45°.

$C_{23}H_{39}O_2N$ (361.62). Ber. C 76.39, H 10.89, N 3.87. Gef. C 76.57, H 10.72, N 3.71.

n-Hexadecanol-(4): 63 g Magnesiumspäne und 235 g Propylchlorid in 600 ccm absol. Äther nach Grignard umsetzen. Nach 2-stdg. Kochen 430 g Dodecylcyanid¹⁰⁾, in 200 ccm Äther gelöst zufließen lassen und 4 Stdn. unter Rückfluß kochen. Aufarbeitung wie unter Hexadecanon-(2) beschrieben. Ausb. 265 g = 50% d. Th., Sdp._{7,5} 165°, Schmp. 38.5°.

$C_{16}H_{32}O$ (240.48). Ber. C 79.91, H 13.44. Gef. C 79.85, H 13.44.

p-Nitro-phenylhydrazon: Nadeln aus Äthanol. Schmp. 79°.

$C_{22}H_{37}O_2N_3$ (375.52). Ber. C 70.36, H 9.93, N 11.18. Gef. C 70.55, H 10.11, N 11.04.

Zersetzt sich in wenigen Tagen beim Liegen an der Luft, während die Nitrophenylhydrazone des Hexadecanon-(2) und -(3) stabil sind.

Die Reduktion wurde wie beim Hexadecanon-(2) durchgeführt. Ausb. an Hexadecanol-(4) quantitativ. Sdp.₁ 128°, Schmp. 38—39°.

$C_{16}H_{34}O$ (242.50). Ber. C 79.24, H 14.16. Gef. C 79.40, H 14.20.

Phenylurethan: Lange Prismen aus Essigester, Schmp. 45°.

$C_{23}H_{39}O_2N$ (361.62). Ber. C 76.39, H 10.89, N 3.87. Gef. C 76.48, H 10.97, N 3.68.

n-Hexadecanol-(5): 84 g Magnesiumspäne in 500 ccm absol. Äther und 370 g 1-Chlor-butan in 200 ccm Äther nach Grignard umsetzen und 3 Stdn. kochen. Dann 545 g frisch destillierten Laurinaldehyd in 200 ccm Äther zugeben und nach 4-stdg. Kochen mit überschüss. Salzsäure aufarbeiten. Ausb. 410 g (58% d. Th.). Sdp._{1,5} 134°, Schmp. 36°.

$C_{16}H_{34}O$ (242.50). Ber. C 79.24, H 14.16. Gef. C 79.07, H 14.14.

Vom Hexadecanol-(5) ab wurde kein krystallisiertes Phenylurethan erhalten.

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 995 [1909], vergl. auch Pikard u. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **103**, 1952 [1913].

¹⁴⁾ Unsere Versuche scheiterten an der Beschaffenheit des Thoriumoxyds. Derselbe Katalysator gab bei der Ketonisierung von Butter- und Caprylsäure sehr gute Ausbeuten. ¹⁵⁾ B. **15**, 1707 [1882]. ¹⁶⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **44**, 110 T [1925].

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **103**, 1952 [1913]. ¹⁸⁾ Literaturangabe 37—38°.

n-Hexadecanol-(6): Bei der Darstellung aus Decylmagnesiumbromid und Capronaldehyd entstand ein Präparat von nur 60-proz. Reinheit. Das Carbinol soll später aus *n*-Hexadecanon-(6) hergestellt werden. Wenig davon erhielten wir bereits aus Capronitril und Decylmagnesiumbromid. Sdp._{2,5} 148°, Schmp. 34–35°.

C₁₆H₃₂O (240.48). Ber. C 79.91, H 13.44. Gef. C 80.14, H 13.37.

n-Hexadecanol-(7): 36 g Magnesiumspäne, 500 ccm absol. Äther und 180 g *n*-Hexylchlorid nach Grignard umsetzen, dann 1 Stde. kochen. 234 g Decylaldehyd in 500 ccm Äther langsam zugeben und 2 Stdn. kochen. Aufarbeiten mit überschüss. verd. Salzsäure wie üblich. Ausb. 255 g (70% d. Th.), Sdp.₃ 155°, Schmp. 32°.

C₁₆H₃₄O (242.50). Ber. C 79.24, H 14.16. Gef. C 79.24, H 14.08.

n-Hexadecanol-(8): 48 g Magnesiumspäne, 500 ccm absol. Äther, 327 g Octylchlorid grignardieren, 3 Stdn. kochen und 205 g Caprylaldehyd in 500 ccm Äther zusetzen. Nach Kochen mit verd. Salzsäure wie üblich aufarbeiten.

Ausb. 260 g (67% d. Th.), Sdp._{1,5} 128°, Schmp. 48¹⁹⁾.

C₁₆H₃₄O (242.50). Ber. C 79.24, H 14.16. Gef. C 78.98, H 14.05.

Herstellung der Hexadecylbromide: Die Schmelze des betreffenden Hexadecanols wurde bei 110° mit trockenem Bromwasserstoff 8 Stdn. behandelt. Der abziehende überschüss. Bromwasserstoff nimmt einen Teil des Reaktionswassers mit. Die völlige Trocknung wird im Vak. erreicht. Die Bromide wurden nicht destilliert, um eine Bromwasserstoffabspaltung unter Olefinbildung zu vermeiden. Der Bromgehalt schwankte zwischen 25–26% (ber. 26.17%). Durch Kurzwegdestillation bei 10⁻³ mm war es möglich, Proben der Hexadecylbromide als wasserhelle Flüssigkeiten zu erhalten, so daß eine Bestimmung des Brechungsindex vorgenommen werden konnte. Dieser erwies sich bei den sekundären Bromiden als praktisch unabhängig von der Stellung des Broms, z. B. 3-Brom-*n*-hexadecan 25.3% Br n_D²⁰ 1.4612, 5-Brom-*n*-hexadecan 26.0% Br n_D²⁰ 1.4619, 8-Brom-*n*-hexadecan 25.2% Br n_D²⁰ 1.4611. Die kleinen Schwankungen des Brechungsindex gehen mit dem Bromgehalt der Präparate parallel.

Messungen der Umsetzungsgeschwindigkeit der Hexadecylbromide mit Cyclohexylamin.

Präparativer Vorversuch: 30 g 8-Brom-*n*-hexadecan und 100 g Cyclohexylamin wurden 100 Stdn. auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Pentan aufgenommen und das überschüssige Cyclohexylamin mit Wasser und verd. Essigsäure ausgewaschen.

Die Pentanlösung wurde eingeengt, der Rückstand in Äther aufgenommen und das Cetyl-cyclohexylamin als Hydrochlorid ausgefällt. Ausb. 35 g (97% d. Th.). Farblose Nadeln aus methylalkohol. Salzsäure, Schmp. 167°.

C₂₂H₄₆NCl (360.14). Ber. Cl 9.84. Gef. Cl 9.65.

Ausführung der Messungen: Etwa 5 g des Hexadecylbromids wurden genau gewogen und mit auf 90° vorgewärmtem Cyclohexylamin auf 500 ccm aufgefüllt. Die klare Lösung wurde in einen mit Rückflußkühler

¹⁹⁾ Bemerkenswert ist, daß die Schmelzpunkte der Hexadecanole mit der Verschiebung der OH-Gruppe nach der Molekülmitte langsam absinken, jedoch beim Hexadecanol-(8) wieder ein Maximum erreicht.

versehenen Rundkolben in einem Höppler-Thermostaten bei 90° gegeben. Nach Erreichen der Meßtemperatur (nach etwa 5 Min.) wurde die erste Probe von 50 ccm entnommen und das Brom nach Volhard titriert²⁰⁾.

Bei längerer Reaktionsdauer färbte sich das Cyclohexylamin allmählich braun.

1-Brom- <i>n</i> -hexadecan			2-Brom- <i>n</i> -hexadecan			3-Brom- <i>n</i> -hexadecan		
t	x ²¹⁾	k ²²⁾	t	x	k	t	x	k
5	23.4	0.0534	60	10.5	0.001851	120	5.14	0.000441
10	52.3	0.0742	180	23.7	0.001499	240	12.5	0.000558
15	68.7	0.0774	360	42.1	0.001518	360	16.8	0.000511
20	79.5	0.0793	540	52.7	0.001573	1380	62.0	0.000701
25	85.7	0.0779	1380	92.8	0.001905	1560	69.7	0.000767
35	90.6	0.0676				1800	76.2	0.000797
						2820	89.1	0.000787
im Mittel k = 0.0752			im Mittel k = 0.001669			im Mittel k = 0.000686		
Halbwertszeit = 9.2 Min.			Halbwertszeit = 415 Min.			Halbwertszeit = 1010 Min.		

4-Brom- <i>n</i> -hexadecan			5-Brom- <i>n</i> -hexadecan			7-Brom- <i>n</i> -hexadecan		
t	x	k	t	x	k	t	x	k
60	6.05	0.001041	540	38.3	0.001267	180	18.8	0.001177
180	9.41	0.000550	1380	64.9	0.000760	360	24.7	0.000788
360	18.1	0.000556	1800	72.7	0.000723	540	31.3	0.000696
540	28.8	0.000632	1980	75.2	0.000704	1380	57.1	0.000616
1380	58.2	0.000633	2820	86.8	0.000719	1740	66.5	0.000629
1740	65.1	0.000606				1980	71.2	0.000630
1980	71.2	0.000630				2820	81.3	0.000595
2820	82.6	0.000621						
3120	88.0	0.000680						
im Mittel k = 0.000614			im Mittel k = 0.000726			im Mittel k = 0.000659		
Halbwertszeit = 1129 Min.			Halbwertszeit = 956 Min.			Halbwertszeit = 1052 Min.		

8-Brom- <i>n</i> -hexadecan			1-Chlor- <i>n</i> -hexadecan			4-Chlor- <i>n</i> -hexadecan		
t	x	k	t	x	k	t	x	k
60	5.95	0.001023	60	4.61	0.000788	480	1.21	0.00002540
180	14.7	0.000882	420	35.7	0.001052	1320	1.81	0.00001380
360	20.9	0.000654	1260	74.9	0.001096	2880	2.42	0.00000849
480	29.5	0.000763	1500	79.9	0.001071	7620	4.84	0.00000654
1320	57.9	0.000656	1860	86.2	0.001065	24480	11.5	0.00000500
1680	63.9	0.000608	2700	91.6	0.000920	40320	19.3	0.00000531
1920	69.8	0.000623						
2760	84.4	0.000674						
im Mittel k = 0.000694			im Mittel k = 0.000998			im Mittel k = 0.00000783		
Halbwertszeit = 1000 Min.			Halbwertszeit = 696 Min.			Halbwertszeit = 88700 Min.		

²⁰⁾ Die zu diesem Zeitpunkt der ersten Probenahme gehörige Hexadecylbromidkonzentration wurde als Anfangskonzentration betrachtet.

²¹⁾ x bedeutet im folgenden die zur Zeit t von 100 der ursprünglichen Substanz umgesetzte Menge.

²²⁾ Die Größe k nahm meist erst nach einigen Titrationen einen etwa gleichbleibenden Wert an. Bei der Bildung des Mittelwertes wurden deshalb jeweils nur die unter dem Strich stehenden Zahlen berücksichtigt.