

90. Friedrich Asinger und Hans Eckoldt: Über Gesetzmäßigkeiten bei der Dehydratisierung höhermolekularer aliphatischer Alkohole.

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

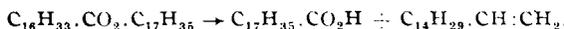
Vor einiger Zeit wurde berichtet, daß bei der Herstellung von höhermolekularen Olefinen durch katalytische Dehydratisierung von höhermolekularen geradkettigen Alkoholen eine beträchtliche Verschiebung der neugebildeten Doppelbindung eintritt, die bei aktiven Katalysatoren schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich geht und meistens so verläuft, daß ein Gemenge sämtlicher theoretisch möglicher geradkettiger Olefine auftritt¹⁾.

Es gibt aber auch für die Dehydratisierung, besonders der höhermolekularen Alkohole, ein Verfahren, bei dessen sorgfältiger Durchführung es praktisch zu keiner Verschiebung der neugebildeten Doppelbindung kommt, nämlich die von Krafft gefundene rein thermische Spaltung der Palmitin- oder Stearinsäureester der höhermolekularen Alkohole bei 320—350⁰2).

Krafft stellte bekanntlich fest, daß bei der „trocknen Destillation“ von Walrat bei etwa 350⁰ eine Spaltung in Palmitinsäure und Hexadecylen eintritt und baute dieses Verfahren für die Gewinnung der anderen höhermolekularen endständigen Olefine, wie Dodecylen, Tetradecylen und Octadecylen aus³⁾.

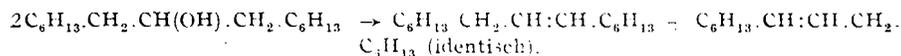
Bei der thermischen Spaltung des synthetischen Dodecylstearats konnte bereits die Bildung von weitgehend endständigem Dodecylen mit einem Gehalt von durchschnittlich 95% an Dodecen-(1) festgestellt werden⁴⁾.

In der gleichen Weise liefert, wie in vorliegender Arbeit gezeigt wird, die thermische Spaltung von synthetischem Hexadecylstearat weitgehend reines endständiges Hexadecen.



Auch bei der Dehydratisierung der sekundären Alkohole, die bereits bei 300⁰ vor sich geht⁵⁾, tritt, wie in dieser Arbeit gefunden wurde, keine Doppelbindungsisomerisierung ein.

So bildet sich bei der Dehydratisierung von durch Reduktion aus Caprylon leicht herstellbarem Pentadecanol-(8) mit Hilfe von Stearinsäure nur ein einziges Olefin, nämlich Pentadecen-(7), da in diesem Falle bei der Abspaltung der Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des rechten oder linken Nachbarkohlenstoffatoms immer das gleiche Olefin entstehen muß, sofern nicht eine Doppelbindungsisomerisierung eintritt.



Bei der oxydativen Aufspaltung des Olefins über das Ozonid wurde lediglich ein äquimolares Gemisch aus Önanth- und Caprylsäure erhalten.

Bei der Dehydratisierung solcher sekundärer Alkohole, bei denen das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit zwei verschieden langen

1) F. Asinger, B. **75**, 1247 [1942]. 2) B. **16**, 3023 [1883].

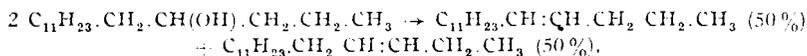
3) Das Verfahren wurde auch bereits für die Gewinnung niedermolekularer Olefine, z. B. von Hepten, angewendet, Welt, B. **30**, 1493 [1897].

4) Vergl. F. Asinger, B. **75**, 656, 1247, 1260 [1942]; P. Baumgarten, B. **75**, 977 [1942]. Weitere Versuche in dieser Richtung ergaben immer wieder etwa den gleichen Prozentsatz an Dodecen-(1); vergl. ferner Watermann, van 't Spijker u. van Westen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 526 [1937]; Schoorl, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 719 [1938].

5) Temperatur im Kolbeninhalt gemessen.

Alkylgruppen verbunden ist, bilden sich die beiden theoretisch möglichen isomeren Olefine in äquimolarem Verhältnis, wenn das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom unmittelbar 2 Methylengruppen benachbart ist, unabhängig davon, ob die Methylengruppen wieder mit einer größeren oder kleineren Alkylgruppe verknüpft sind.

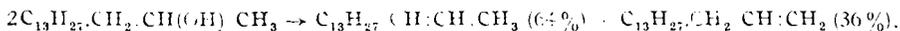
So erhält man bei der Dehydratisierung von Hexadecanol-(4) äquimolare Gemische aus Hexadecen-(3) und -(4),



wie die Bildung etwa äquimolarer Mengen von Tridecyl- und Laurinsäure bei der oxydativen Ozonolyse der Olefingemische zeigt.

Bei sekundären Alkoholen mit der Hydroxylgruppe in Stellung 2 tritt bei der Dehydratisierung wieder ein Gemisch zweier Olefine auf, wobei aber diesmal dasjenige, welches durch Abspaltung der Hydroxylgruppe mit dem sekundären Wasserstoffatom der Methylengruppe entsteht, zu etwa $\frac{2}{3}$, jenes, welches durch Abspaltung der Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatom der Methylgruppe entsteht, zu etwa $\frac{1}{3}$ gebildet wird.

So liefert Hexadecanol-(2) bei der Dehydratisierung etwa 36% Hexadecen-(1) und etwa 64% Hexadecen-(2), was daraus hervorgeht, daß bei der oxydativen Ozonolyse des Olefingemisches das Verhältnis von Pentadecylsäure zu Myristinsäure etwa wie 36:64 gefunden wurde.



Das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem zu sekundärem Wasserstoffatom ist also auch bei der Dehydratisierung der Alkohole das gleiche wie bei der Dehalogenierung der Alkylhalogenide⁶⁾ bzw. bei der Chlorierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe⁷⁾.

Zu dem eben geschilderten Verhalten der einzelnen höhermolekularen Alkohole⁸⁾ bei der Dehydratisierung unter Bedingungen, bei denen keine oder praktisch keine Doppelbindungsisomerisierung stattfindet, stehen eine Anzahl von Literaturangaben im Gegensatz.

Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß zur Dehydratisierung ungeeignete Verfahren angewendet wurden, wodurch eine Wanderung der Doppelbindung stattfand, andererseits darauf, daß bezüglich des Dehydratisierungsablaufes bei den sekundären Alkoholen teilweise angenommen wurde, daß bei der Wasserabspaltung die Hydroxylgruppe nur mit dem Wasserstoffatom der einen benachbarten Methylengruppe reagiert.

Es wird dabei häufig die unzutreffende Annahme gemacht, daß diejenige Methylengruppe, die mit dem kleineren Alkylrest verbunden ist, bevorzugt oder ausschließlich reagiert, etwa in der gleichen Weise, wie die bereits als unrichtig erkannte Regel von Saytzeff-Wagner für einen ähnlichen, aber umgekehrt verlaufenden Prozeß, nämlich für die Addition von Halogenwasserstoff an Olefine, forderte, daß sich das Halogenatom dem mit der kleineren Alkylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom bevorzugt zuwendet⁹⁾.

Und schließlich waren die Verfahren, die zur Ergründung der Zusammensetzung der Dehydratisierungsprodukte angewendet wurden, in manchen Fällen wenig geeignet, oder die dabei verwendeten Mengen für eine genaue Feststellung zu klein.

⁶⁾ F. Asinger, B. **75**, 664 [1942].

⁷⁾ F. Asinger, B. **75**, 668 [1942]; F. Asinger u. F. Ebeneder, B. **75**, 344 [1942].

⁸⁾ Über das Verhalten der tertiären Alkohole bei der Dehydratisierung mittels Stearinsäure und die dabei zu beobachtenden Gesetzmäßigkeiten wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

⁹⁾ Vergl. Lauer u. Stodola, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1215 [1934]; F. Asinger, B. **75**, 664 [1942].

Die in der Literatur für eine Reihe von Olefinen angegebenen physikalischen Konstanten und Reihengrade sind nicht zutreffend bzw. viele früher als einheitlich angesehen Olefine müssen als Gemische von mindestens zwei Isomeren betrachtet werden¹⁰⁾.

So teilen Thoms und Mannich¹¹⁾ mit, daß bei der Dehydratisierung von Undecanol-(2) durch 8-stödig. Kochen mit 60-proz. Schwefelsäure fast ausschließlich Undecen-(2) entsteht, also die Doppelbindung zwischen die Kohlenstoffatome 2 und 3 tritt, während nach der in vorliegender Arbeit gefundenen Gesetzmäßigkeit etwa 35% Undecen-(1) hätten entstehen müssen.

Whitmore und Herndon¹²⁾ geben an, bei der Dehydratisierung von Octanol-(2) mittels konz. Phosphorsäure ein Gemisch aus 80% Octen-(2) und 20% Octen-(1) erhalten zu haben, während van Risseghem¹³⁾ aus Hexanol-(2) sowohl durch Dehydratisierung mittels Toluolsulfonsäure als auch durch Überleiten über Aluminiumoxyd bei 360° in der Hauptsache Hexen-(2) erhielt.

Neuerdings stellte M. Tuot¹⁴⁾ aus sekundären Alkoholen durch Dehydratisierung mittels Kupfersulfats verschiedene Olefine her. Der Autor gibt z. B. an, bei der Dehydratisierung von Octanol-(4) Octen-(3) erhalten zu haben, während mindestens ein äquimolares Gemisch aus Octen-(3) und -(4) hätte entstehen müssen, abgesehen von der Möglichkeit, daß durch das Erhitzen mit dem Metallsalz eine Doppelbindungsisomerisierung stattfinden konnte.

Ebenso muß aus Nonanol-(3) ein äquimolares Gemisch aus Noren-(2) und -(3) entstehen und nicht, wie Tuot angibt, Nonen-(3) allein.

Die verschiedenen in dieser Arbeit aufgeführten geradkettigen Olefine werden jedoch alle als rein bezeichnet, da darin auf spektralanalytischem Wege nur etwa je 1% Isomeres nachgewiesen werden konnte, während tatsächlich nur ein einziges Olefin dieser Reihe unter der Voraussetzung, daß keine Wanderung der Doppelbindung bei der Dehydratisierung mittels Kupfersulfats stattfindet, einheitlich sein kann, nämlich das Hepten-(3) aus Heptanol-(4), weil hier sowohl bei der Reaktion der Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatom des rechten als auch des linken Nachbarkohlenstoffatoms das gleiche Olefin gebildet wird.

Außer dem erwähnten Beispiel der Dehydratisierung eines symmetrischen Dialkylcarbinols $R \cdot CH(OH) \cdot R$ und von sekundären Alkoholen der allgemeinen

Formel $R \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C \begin{matrix} \nearrow R_1 \\ \cdot R_2 \\ \searrow R_3 \end{matrix}$ besteht keine Möglichkeit, bei der Wasser-

abspaltung aus sekundären Alkoholen zu einheitlichen Olefinen zu kommen, vielmehr entstehen, wie in vorliegender Arbeit gezeigt werden konnte, immer Gemische von zwei Olefinen.

Für die Herstellung von definierten einheitlichen geradkettigen innenständigen Olefinen stehen im allgemeinen heute 3 Möglichkeiten zur Verfügung. Für die Gewinnung von Olefinen mit der Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 läßt sich die Grignard-Synthese anwenden, die auch bei der Herstellung von endständigen Olefinen außerordentliche Dienste leistet. Im letztgenannten Fall wird ein beliebiges Alkylmagnesiumhalogenid

¹⁰⁾ Dies gilt besonders im Zusammenhang mit der vor einiger Zeit bei der katalytischen Dehydratisierung der höhermolekularen Alkohole beobachteten Doppelbindungsisomerisierung (F. Asinger, B. **75**, 1247 [1942]) und der Tatsache, daß Olefine in bezug auf die Doppelbindungsisomerisierung weniger temperaturempfindlich als empfindlich gegen Katalysatoren sind (F. Asinger, B. **75**, 1260 [1942]).

¹¹⁾ B. **36**, 2544 [1903].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3428 [1933]. ¹³⁾ C. **1938** II, 1753.

¹⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **211**, 561 [1940] (C. **1941** II, 734).

mit Allylbromid oder -chlorid umgesetzt¹⁵⁾, während für die Darstellung der Δ^2 -Olefine statt Allylhalogenid Crotylhalogenid verwendet wird¹⁶⁾.

Für den Aufbau innenständiger Olefine allgemein anwendbar sind hingegen das allerdings umständliche Verfahren der partiellen Reduktion alkylierter Acetylene¹⁷⁾ mit Raney-Nickel oder mit Natrium in flüssigem Ammoniak und die „Bromäthermethode“¹⁸⁾. Ob die letztgenannte zu eindeutig isomerenfreien Olefinen führt, bedarf noch der eingehenderen Prüfung.

Die Lage der Doppelbindung in den in vorliegender Arbeit gewonnenen Olefinen wurde durch Ozonisation und oxydative Aufspaltung mittels Silberoxyds⁶⁾ in alkalischer Suspension bestimmt, ein Verfahren, das uns bisher in ähnlichen Fällen gute Dienste leistete⁷⁾.

In diesem Zusammenhang schien es uns wichtig zu prüfen, ob die von Rieche, Meister und Sauthoff¹⁹⁾ bei der Zersetzung des Ölsäureozonids beobachtete Gasentwicklung, bestehend aus Methan, Wasserstoff und Kohlenoxyd, von der die Autoren glauben, daß sie unter Umständen zu einer falschen Beweisführung über die Lage der Doppelbindung führen könnte, auch nach unserem Verfahren der oxydativen Ozonidspaltung mittels Silberoxyds auftritt. Zu diesem Zweck wurde bei einigen der verarbeiteten Olefine während der Ozonidspaltung das entwickelte Gas gemessen und diese Messung auch bei einem mit Hilfe der Grignard-Synthese hergestellten Pentadecen-(1) durchgeführt. Es konnte bei der Spaltung jedes Ozonids die von den genannten Autoren angegebene Gasentwicklung beobachtet werden. Sie ist aber in den von uns bisher untersuchten Fällen gering.

Bei der Aufarbeitung der Ozonidspaltprodukte zeigte sich, daß die Olefine in die entsprechenden Säuren mit der erwarteten Säurezahl präparativ befriedigend übergegangen waren. Die Gasentwicklung beeinträchtigt in unseren Fällen die Feststellung der Lage der Doppelbindung praktisch nicht; sie scheint besonders bei der Spaltung des Ölsäureozonids ausgeprägt zu sein und steht allgemein vielleicht auch mit der Ozonisationsdauer im Zusammenhang. Mit unseren Beobachtungen steht auch die Tatsache im Einklang, daß nach den Angaben von Rieche bei der Ozonisation und Spaltung von Undecylensäure nach seinem Verfahren²⁰⁾ fast die theoretische Menge Octandicarbonsäure (Sebacinsäure) gebildet wird.

¹⁵⁾ Tiffeneau, *Compt. rend. Acad. Sciences* **139**, 481 [1904]; Grignard, *Bull. Soc. chim. France* [3] **31**, 840 [1904]; Broocks u. Humphrey, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 841 [1918]; A. P. Kozacik u. E. E. Reid, *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 2436 [1938]; A. W. Schmidt u. Mitarb., *B.* **74**, 1313 [1940]; H. Suida u. F. Drahowzal, *B.* **75**, 991 [1942].

¹⁶⁾ Broocks u. Humphrey, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 832 [1918].

¹⁷⁾ Vergl. z. B. Du Pont, *C.* **1936** II, 3653; K. N. Campbell u. M. J.-O'Connor, *Journ. Amer. chem. Soc.* **61**, 2897 [1939]; Lebeau u. Picon, *Compt. rend. Acad. Sciences* **159**, 70 [1914].

¹⁸⁾ Vergl. Swallen u. Boord, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 651 [1930]; Dijkstra, Lewis u. Boord, *Journ. Amer. chem. Soc.* **52**, 3396 [1930]; Schoemaker u. Boord, *Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 1505 [1931]; Schmitt u. Boord, *Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 2427 [1931]; **54**, 756 [1932]; Soday u. Boord, *Journ. Amer. chem. Soc.* **55**, 3293 [1933]; Wibaut u. Gitsels, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **59**, 947 [1940].

¹⁹⁾ *A.* **553**, 214 [1942].

²⁰⁾ *Dtsch. Reichs-Pat.* 565 158 (C. **1933** I, 673).

Beschreibung der Versuche.Dehydratisierung von *n*-Hexadecanol-(1).

465 g *n*-Hexadecanol vom Schmp. 50.4²¹⁾ wurden mit 550 g Stearoylchlorid bei 100° verestert und anschließend noch 3 Stdn. bei 120° gerührt. Falls der Ester nicht völlig chlorfrei ist, wird er durch Umkrystallisieren aus Methanol gereinigt.

800 g Ester wurden bei 300 mm thermisch gespalten. Die Spaltung beginnt bei 330° (Temp. der Reaktionsflüssigkeit) und ist bei etwa 360° beendet. Das Rohdestillat wird durch Rektifikation vom Hexadecen befreit. Bei schlechter Olefinausbeute werden die beiden Destillationsrückstände vereinigt und nochmals thermisch gespalten.

Das Hexadecen wird durch Stehenlassen über Natriumdraht in der Wärme gereinigt und anschließend mit hohem Rücklaufverhältnis (1:15) rektifiziert. Ausb. 298 g = 69% d. Th., bezogen auf eingesetzten Cetylalkohol. Sdp._{1,4} 111°, d₂₀ 0.7817, Schmp. +4.0°, n_D²⁰ 1.4421. J.Z. gef. 111, ber. 113.3.

Ozonisation: 200 g Hexadecen werden in 400 ccm Pentan (gereinigt durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure, Waschen mit Lauge und Rektifikation) bei 0° ozonisiert²²⁾. Dauer 9 Stdn. Ozonidausb. 246 g, ber. 243 g. Das Ozonid wird in eine Suspension von 510 g Silberoxyd in 1800 ccm 5-proz. Natronlauge bei 95° langsam eingetragen²³⁾. Nach 8-stdg. Rühren wird mit 1000 g konz. Salpetersäure langsam angesäuert. Die ausgeschiedene Säure wird in Pentan aufgenommen und nach bekanntem Verfahren vom Unverseifbaren getrennt²⁴⁾. Erhalten: Öl 15 g = 7.5%, Säure 190 g = 95% d. Th., ber. auf Hexadecen. S.Z. 230.5, ber. für Pentadecylsäure 231.

Veresterung²⁵⁾: 180 g Säure, 1000 ccm Methanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure werden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Sodann wird die Hälfte des Methanols abdestilliert, mit frischem Methanol aufgefüllt, wieder 3 Stdn. gekocht und der Vorgang wiederholt.

Durch Aufnehmen in Pentan und Waschen mit Wasser erhält man 180 g Ester = 95% d. Th. S.Z. 2.0; V.Z. 216, ber. 219.

140 g Ester wurden in der von Jantzen und Tiedke angegebenen Kolonne²⁶⁾ rektifiziert und in 15 schmale Fraktionen zerlegt. Die beiden ersten Fraktionen von je 3 g hatten die V.Z. 224.5—225, enthielten also geringe Mengen Myristinsäureester. Die anderen Fraktionen wiesen alle die

²¹⁾ Vergl. die Angaben in der vorangehenden Arbeit.

²²⁾ Dabei kann es leicht zu Verstopfungen der Glasfritte im Ozonisierungsgefäß durch geringe Mengen Formaldehyd kommen.

²³⁾ Dabei tritt durch das Rühren und die Seifenbildung starke Schaumentwicklung auf, weshalb man zweckmäßig einen geräumigen Dreihalskolben verwendet und bei zu starker Schaumentwicklung etwas Propanol zusetzt.

²⁴⁾ Dabei muß zur Neutralisation Kalilauge verwendet werden, da das Natriumsalz der Pentadecylsäure in 50-proz. Alkohol schwer löslich ist. Die Abtrennung des Unverseifbaren kann besonders vorteilhaft unter Anwendung von Propanol durchgeführt werden.

²⁵⁾ Die Rektifikation wird bei den Säuren über C₁₈ vorzugsweise in Form ihrer Ester vorgenommen, da sonst durch das längere Erhitzen auf höhere Temperaturen, wenn man nicht bei sehr niederen Drucken arbeitet, Crackerscheinungen auftreten, die durch das plötzliche geringe Ansteigen der Säurezahlen in den einzelnen Fraktionen nach längerer Destillationsdauer zu erkennen sind.

²⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 127, 277 [1930].

V.Z. des Pentadecylsäuremethylesters auf. Diese Fraktionen wurden vereinigt (V.Z. 219.4) und verseift. Die Säure erwies sich als reine Pentadecylsäure, S.Z. 231.5, Schmp. 62.5°. Aus dem Rückstand der Destillation von 18 g, V.Z. 173, wurde der Anteil an Pentadecylsäure errechnet. Dieser betrug demnach mehr als 95% und das Hexadecen, welches durch Dehydratisierung von Hexadecanol-(1) mittels Stearinsäure erhalten wurde, bestand zu mindestens 95% aus Hexadecen-(1).

Die bei der Ozonidsplaltung erhaltenen Gase enthielten 86 ccm Wasserstoff, 16 ccm Methan und Spuren von Kohlenoxyd.

Dehydratisierung von *n*-Hexadecanol-(2)²⁷⁾.

132 g Hexadecanol-(2) wurden mit 160 g Stearoylchlorid verestert. Die thermische Spaltung bei 300 mm beginnt bei 320° Innentemperatur.

Rohausbeute an Olefin 100 g = 80% d. Th. Nach Stehenlassen über Natrium rektifizieren. Sdp.₁₄ 156°; d₂₀ 0.7820; Schmp. +1.8°; n_D²⁰ 1.4426; J.Z. 112, ber. 113.3.

Die Ausbeute läßt sich durch nochmalige Spaltung des Rückstandes erhöhen.

Ozonisation: Aus 70 g Hexadecen-Gemisch wurden 87 g Ozonid erhalten. Aufspaltung durch 180 g Silberoxyd in 650 g 5-proz. Natronlauge. Nach 7 Stdn. mit 350 g konz. Salpetersäure versetzen. Nach Aufarbeitung 3.5 g Öl (5%) und 63.5 g Säuregemisch, d. s. ber. auf umgesetztes Hexadecen-Gemisch bei Annahme von 33% Hexadecen-(1) + 67% Hexadecen-(2), 92% d. Theorie. S.Z. 242, ber. für ein Gemisch aus 33% Pentadecylsäure und 67% Myristinsäure, S.Z. 241.

Die Rektifikation von 60 g des Säuregemisches bei 0.3 gab als 1. Fraktion 1.05 g mit der S.Z. 284 (Gemisch von Carbonsäuren mit weniger als 14C). Die 2. Fraktion, 3.2 g, hatte die S.Z. 246²⁸⁾, die 3. Fraktion, 7.9 g, die S.Z. 244 usw. Mit Hilfe der Mischungsregel errechnete sich das Verhältnis von Myristin- zu Pentadecylsäure zu 63.8:36.2, entsprechend dem Verhältnis 1:2 für Hexadecen-(1) und -(2).

Dehydratisierung von Hexadecanol-(4)²⁹⁾.

150 g des Alkohols wurden mit Stearoylchlorid verestert und thermisch gespalten. Olefinbildung bereits bei 300°. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 109 g Hexadecen-Gemisch = 78% d. Theorie. Sdp._{7.2} 138 bis 140°, d₂₀ 0.7812, n_D²⁰ 1.4420.

²⁷⁾ Die Darstellung von *n*-Hexadecanol-(2) ist in der vorangehenden Arbeit beschrieben.

²⁸⁾ Die genaue Bestimmung der Säurezahl ist für die Feststellung des Verhältnisses der beiden Säuren in den jeweiligen Fraktionen sehr wesentlich. Die Bestimmung der S.Z. wird am besten in Aceton- oder Benzol-Aceton-Lösung vorgenommen. Alkohol sollte als Lösungsmittel nicht angewendet werden, da bei höhermolekularen Fettsäuren rasche Lösung erst beim Erwärmen eintritt, wobei aber, wie beobachtet wurde, schon eine geringe Veresterung eintritt und auf diese Weise kleinere Säurezahlen erhalten werden können.

²⁹⁾ Die Herstellung von Hexadecanol-(4) ist in der vorangehenden Arbeit beschrieben.

Ozonisation: Aus 100 g Hexadecen-Gemisch erhielt man, wie oben beschrieben, nach dem Auswaschen der entstandenen Propion- und Buttersäure mit Wasser³⁰⁾ 9.5 g Öl und 76.5 g Säuregemisch, d. s., ber. auf umgesetztes Ausgangsprodukt bei Annahme eines äquimolaren Gemisches aus Laurin- und Tridecylsäure, 92% d. Theorie. S.Z. 271, ber. 271. Bei 1.5 mm wurde das Gemisch in 8 schmale Fraktionen zerlegt und aus den Säurezahlen der Fraktionen das Mischungsverhältnis errechnet. Die Zusammensetzung des Hexadecen-Gemisches ergab sich so zu 51.5 Mol.-% Hexadecen-(4) und 48.5 Mol.-% Hexadecen-(3).

Dehydratisierung von Pentadecanol-(8).

Pentadecanon-(8) (Caprylon)³¹⁾: Caprylsäure wurde bei 400° über Thoriumoxyd zu Caprylon umgesetzt. Ausb., ber. auf verbrauchte Caprylsäure, 87% d. Theorie. Sdp._{1.5} 139—141°, Schmp. 40°.

Die Reduktion wurde quantitativ mit Hilfe eines Kobaltkatalysators durchgeführt³²⁾. Sdp._{1.5} 132.5—133°, Schmp. 50°.

188 g Pentadecanol-(8) wurden mit Stearoylchlorid verestert und der Ester thermisch gespalten. Olefinbildung bereits bei 290° Innentemp., bei 320° beendet. Rohausb. 90% d. Theorie. Sdp._{3.2} 114°; d_{20} 0.7765; n_D^{20} 1.4420; J.Z. 122, ber. 120.6.

Ozonisation: Aus 125 g Pentadecen-Gemisch wurden erhalten: 7.1 g Öl (5.7%) und 141.8 g Säuregemisch = 94% d. Th., ber. auf ein äquimol. Gemisch von Önanth- und Caprylsäure (S.Z. 408.5, ber. 410.0).

Die Rektifikation und Bestimmung des Mischungsverhältnisses wurde wie früher durchgeführt³³⁾. Die ersten 4 schmalen Fraktionen von 139 g Säuregemisch, insgesamt 4.2 g vom Sdp.₁₄ 110—114°, wiesen eine S.Z. 428 statt 431 (Önanthsäure) auf, enthielten also noch eine geringe Menge Neutralöl. Die weiteren 10 Fraktionen von je etwa 5 g bestanden aus reiner Önanthsäure, Sdp.₁₄ 114°, S.Z. 431. Hierauf stieg die Temperatur allmählich von 114° bis 127° (Gemisch aus Önanth- und Caprylsäure). Die bei 127° siedenden Fraktionen waren reine Caprylsäure, S.Z. 389.

Aus der S.Z. des Rückstands wurde der Anteil an Caprylsäure errechnet; ebenso wurden, wie immer⁷⁾, die Kolonne und der Kühler mit Pentan gewaschen und der Rückstand in Rechnung gestellt. Es errechnete sich so ein Mol.-%-Verhältnis von Önanth- zu Caprylsäure wie 48.2:51.8, entsprechend praktisch äquimolarem Verhältnis. Das Olefin war also reines Pentadecen-(7).

Die bei der Ozonidspaltung erhaltenen Gase enthielten 140 ccm Wasserstoff, 10 ccm Kohlenoxyd und 4 ccm Methan.

³⁰⁾ Dabei mußte 15-mal mit Wasser gewaschen werden, bis das Waschwasser praktisch nicht mehr sauer reagierte.

³¹⁾ Vergl. Senderens, *Compt. rend. Acad. Sciences* **149**, 995 [1909]; Mailhe, *Chem.-Ztg.* **83**, 243, 253 [1909].

³²⁾ Die Reduktion geschah in der gleichen Weise wie in der vorangehenden Arbeit bei der Reduktion des Hexadecanons-(2) beschrieben ist.

³³⁾ Vergl. F. Asinger, *B.* **75**, 664, 668, 1247, 1260 [1942].

Pentadecen-(1)³⁴): Nach Grignard aus Dodecylchlorid und Allylbromid hergestellt. Nach Zugabe des Allylbromids fiel ein in Äther unlöslicher Niederschlag aus, während bei Verwendung von Alkylbromid und Allylbromid sich zwei ineinander unlösliche Schichten bilden. Das Pentadecen zeigte folgende Kennzahlen: d_{20} 0.7769; n_D^{20} 1.4393; Schmp. —3.8°; J.Z. 120, ber. 120.6.

70 g Pentadecen-(1) wurden bei 0° in Pentanlösung ozonisiert. 88 g Ozonid. Aufarbeitung wie üblich³⁵): 1.8 g Öl (2.5%), 70.6 g farblose Rohmyristinsäure (= 95.5% d. Th., ber. auf Pentadecen). S.Z. 247, ber. 246, Schmp. 52.8°. 65 g Rohsäure wurden bei 2.5 mm mit einer kleinen Kolonne rasch rektifiziert. Von 158—163° wurden 2.8 g mit der S.Z. 249 erhalten. Die folgenden Fraktionen gingen alle bei 163° über (S.Z. 246), zusammen 54.3 g. Schmp. der vereinigten Fraktionen 53.8°³⁶). Rückstand 5.1 g, S.Z. 240, das sind noch 4.9 g Myristinsäure. Es ergaben sich so etwa 0.5 g Tridecylsäure und 61.5 g Myristinsäure.

Bei der Ozonidspaltung entstanden insgesamt 72 ccm Wasserstoff, 15 ccm Kohlenoxyd und kein Methan.

Undecylensäurespaltung: 100 g Undecylensäure wurden bei 0° in Chloroformlösung ozonisiert. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde das Ozonid in heißes Wasser getropft, um die Reste des Chloroforms zu entfernen. Das durch Natronlauge in Lösung gebrachte Undecylensäureozonid wurde, wie üblich, in die alkalische 95° heiße Silberoxydsuspension eingetrofft.

Nach der Aufarbeitung erhielt man 103 g Sebacinsäure, die nach Krystallisation aus heißem Wasser bei 134° schmolz³⁷). Ausbeute 93% d. Theorie.

91. Burckhardt Helferich und Johanna Werner: Propinol- β -*D*-glucosid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 3. Mai 1943.)

Vor einiger Zeit wurde die eigentümliche Beobachtung gemacht, daß bei Gegenwart von [β , γ -Dibrom-propyl]- β -*D*-glucosid oder Bromallyl- β -*D*-glucosid (I) die Reduktion Fehlingscher Lösung durch Traubenzucker ausbleibt, genauer gesagt, in der üblichen Weise nicht sichtbar wird¹). Es wurde als Grund dafür damals die Entstehung eines Propinol- β -*D*-glucosids in der alkalischen Lösung angenommen.

Diese Annahme ist in der vorliegenden Arbeit durch die Herstellung des Propinol- β -*D*-glucosids geprüft und bestätigt worden.

Bromallyl- β -*D*-glucosid (I) spaltet in alkalischer Lösung Bromwasserstoff ab, ohne daß die Glucosidbindung dabei zerstört wird. Das entstandene Propinol- β -*D*-glucosid (II) läßt sich als Tetra-acetyl-Derivat in

³⁴) Vergl. A. W. Schmidt, B. **74**, 1313 [1941]; H. Suida u. F. Drahowzal, B. **75**, 991 [1942].

³⁵) Auch hier wurde statt Natronlauge Kalilauge zur Neutralisation verwendet.

³⁶) Vergl. Krafft, B. **15**, 1724 [1882]; Partheil Ferié Ar. **241**, 556 [1903]; Levene u. West, Journ. biol. Chem. **18**, 466 [1913].

³⁷) Vergl. Voerman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 272 [1904].

¹) B. Helferich u. J. Goerdeler, B. **73**, 538 [1940].