

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL und GUIDO STEFFAN<sup>1)</sup>

Über die relativen Reaktivitäten der Doppelbindung  
in stellungs- und konfigurationsisomeren höhermolekularen n-Olefinen, I

## Synthese und physikalische Eigenschaften der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecene

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen  
(Eingegangen am 12. Dezember 1963)

Die neun stellungs- und *cis-trans*-isomeren n-Undecene, von denen bisher nur n-Undecen-(1) und *cis*-n-Undecen-(5) in isomerenfreier Form bekannt waren, wurden erstmalig und in reiner Form hergestellt. Die physikalischen Konstanten der n-Undecene in Abhängigkeit von der Doppelbindungs- und der geometrischen Konfiguration wurden bestimmt. Die als Vorstufen für die Herstellung der n-Undecene benötigten n-Undecine wurden ebenfalls z. T. erstmalig synthetisiert und auf die gleiche Weise untersucht.

Die Kenntnis der Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens der Doppelbindung in stellungs- und *cis-trans*-isomeren n-Olefinen von deren Lage und geometrischer Konfiguration ist von großer praktischer Bedeutung.

So ist z. B. seit längerem bekannt, daß das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der durch Polymerisation von Olefinen mittels Aluminiumchlorids erhältlichen Schmieröle stark von der Stellung der Doppelbindung im Ausgangsolefin abhängig ist<sup>2)</sup>. Bei der Hydroformylierung reagieren die Olefine mit endständiger Doppelbindung etwa dreimal schneller als die Bindungsisomeren mit innenständiger Doppelbindung<sup>3)</sup>. Auf der Tatsache, daß die *cis*-Form eines Olefins bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in methanolischer Lösung (Methoxymercurierung) wesentlich schneller reagiert als das *trans*-Isomere, haben T. CONNOR und G. F. WRIGHT<sup>4)</sup> eine Analysenmethode für *cis-trans*-Olefinisomerenmischungen aufgebaut. Bei der Epoxydierung der Olefine mit Persäuren reagieren die innenständigen Doppelbindungen viel schneller als die endständige, so daß SHOWELL und Mitarbb.<sup>5)</sup>  $\alpha$ -Olefine leicht von Olefinisomeren durch deren partielle Epoxydierung reinigen konnten.

Bisher liegen aber keine systematischen Studien solcher Reaktionen an einheitlichen Isomeren eines höhermolekularen n-Olefins vor.

In vorliegender Arbeitsreihe (vgl. auch die beiden folgenden Mitteil.) haben wir erstmals eine solche Untersuchung der verschiedensten Olefinreaktionen mit allen theoretisch möglichen isomeren n-Undecenen vorgenommen.

1) Teil der Dissertat. G. STEFFAN, Techn. Hochschule Aachen 1963.

2) F. W. SULLIVAN, J. V. VORHEES, A. W. NEELEY und R. V. SHANKLAND, Ind. Engng. Chem. 23, 604 [1931]; F. W. SULLIVAN JR., Science of Petroleum, Bd. 4, S. 2664, Oxford University Press, London, New York, Toronto 1938; H. KOCH und F. HILBERATH, Brennstoff-Chem. 23, 72 [1942].

3) J. WENDER, S. METLIN, S. ERGUN, H. W. STERNBERG und H. GREENFIELD, J. Amer. chem. Soc. 78, 5401 [1956].

4) J. Amer. chem. Soc. 68, 256 [1946].

5) J. S. SHOWELL, J. R. RUSSELL und D. SWERN, J. org. Chemistry 27, 2853 [1962].

Von den neun theoretisch möglichen n-Undecenen ist bisher nur das n-Undecen-(1) rein hergestellt und ausreichend beschrieben worden<sup>6)</sup>. Das von K. N. CAMPBELL und M. J. O'CONNOR<sup>7)</sup> dargestellte n-Undecen-(5) ist wahrscheinlich das *cis*-Isomere gewesen. Aus allen übrigen Veröffentlichungen<sup>8-10)</sup> über die Darstellung von n-Undecenen geht eindeutig hervor, daß die erhaltenen Olefine im günstigsten Falle Gemische der *cis-trans*-Isomeren, häufig dazu aber auch noch Gemische der Stellungsisomeren gewesen sein müssen, da die Synthesen unter isomerisierenden Bedingungen erfolgten.

Für die Herstellung von n-Undecen-(1) verwendeten wir die unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführte Umsetzung von n-Octylmagnesiumchlorid mit Allylbromid<sup>11)</sup>. Die *cis*-n-Undecene-(2) bis -(5) wurden durch stereospezifische Halbhhydrierung der entsprechenden n-Undecine mit Diisobutylaluminiumhydrid nach einer geringfügig modifizierten Methode von G. WILKE und H. MÜLLER<sup>12)</sup>, die *trans*-n-Undecene-(2) bis -(5) entsprechend mit der blauen Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak nach der Methode von K. N. CAMPBELL und L. T. EBY<sup>13)</sup> dargestellt.

Die Synthese der n-Undecine-(2) bis -(5) erfolgte durch stufenweise Alkylierung von Acetylen in flüssigem Ammoniak nach der Methode von P. LEBEAU und M. PICON<sup>14)</sup>, die von späteren Bearbeitern mehrfach verbessert wurde<sup>15)</sup>. n-Undecin-(1) stellten wir zur Vervollständigung der Reihe aus 1-Brom-n-nonan und Natriumacetylid in Dimethylformamid nach E. P. JENNY und K. D. MEIER<sup>16)</sup> dar.

Die so erhaltenen n-Undecene und n-Undecine wurden schließlich durch wiederholte Rektifikation über eine Labor-Füllkörperkolonne mit etwa 40 theoretischen Böden gereinigt und mit der in Tab. 1 angegebenen Reinheit erhalten, die gaschromatographisch bzw. durch oxydative Ozonolyse ermittelt wurde. Die Strukturisomeren sowie andere unbekannte Verunreinigungen wurden gaschromatographisch mit Hilfe einer DC-Siliconfett-Kolonne und die geometrischen Isomeren mit einer  $\beta,\beta'$ -Oxydipropionitril-Kolonne bestimmt. Eine Trennung der stellungsisomeren n-Undecene gelang nur teilweise<sup>17)</sup>. Zu deren Analyse mußte deshalb die schon früher mit gutem Erfolg verwendete Methode der oxydativen Ozonolyse nach F. ASINGER<sup>18)</sup> herangezogen werden. Eine ganz genaue Bestimmung des Gehaltes an Bindungsisomeren, vor allem in einem bereits sehr reinen, weitgehend einheitlichen n-Undecen ist allerdings

6) vgl. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. I, 1. Teil, 3. Ergänzungswerk, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962.

7) J. Amer. chem. Soc. **61**, 2897 [1939].

8) H. THOMS und C. MANNICH, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 2546 [1903].

9) V. J. KOMAREWSKY und T. H. KRITCHEWSKY, J. Amer. chem. Soc. **65**, 547 [1943].

10) F. GALLAIS und J. F. LABARRE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **249**, 1890 [1959].

11) F. ASINGER, B. FELL und G. COLLIN, Chem. Ber. **96**, 716 [1962].

12) Chem. Ber. **89**, 444 [1956].

13) J. Amer. chem. Soc. **63**, 216 [1941].

14) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **159**, 70 [1914].

15) vgl. die Zusammenfassung von T. C. JACOBS, Org. Reactions **5**, 49 [1949], John Wiley & Sons, Inc., New York 1949.

16) Angew. Chem. **71**, 245 [1959].

17) E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN und G. STEFFAN, Angew. Chem. **74**, 905 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 599 [1962].

18) Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 656 [1942].

hierdurch nicht möglich, da ein geringer Abbau der Kohlenstoffkette stattfindet, wie aus der Literatur<sup>19)</sup> bekannt ist und auch bei eingehenden neueren Versuchen mit den einzelnen n-Undecen-Isomeren wieder festgestellt werden konnte<sup>1,20)</sup>. Einen besonders starken C-Abbau erleidet das n-Undecen-(1)<sup>1,20)</sup>. Trotz dieser methodischen Mängel gelang es aber, in Verbindung mit den Ergebnissen der Gaschromatographie eine hinreichend sichere Berechnung des Gehaltes an Doppelbindungsisomeren durchzuführen.

Tab. 1. Reinheit der synthetisierten n-Undecene und n-Undecine

Verbindung	Strukturisomere, unbekannte Verunreinigg. (%)	Bindungsisomere *) (%)	Geometrische Isomere (%)	n-Undecan (%)
n-Undecen-(1)	0.43	1.5	—	—
<i>trans</i> -n-Undecen-(2)	0.0	1.0	0.0	0.0
<i>trans</i> -n-Undecen-(3)	0.05	1.0	0.0	0.0
<i>trans</i> -n-Undecen-(4)	0.10	0.3	0.0	0.0
<i>trans</i> -n-Undecen-(5)	0.07	0.7	0.0	0.0
<i>cis</i> -n-Undecen-(2)	0.0	1.0	0.8	0.0
<i>cis</i> -n-Undecen-(3)	0.05	1.0	0.8	0.0
<i>cis</i> -n-Undecen-(4)	0.06	1.0	0.9	0.1
<i>cis</i> -n-Undecen-(5)	0.10	1.0	0.8	0.0
n-Undecin-(1)	0.0	0.0	—	—
n-Undecin-(2)	0.0	0.0	—	—
n-Undecin-(3)	0.07	0.0	—	—
n-Undecin-(4)	0.0	0.0	—	—
n-Undecin-(5)	1.3	0.0	—	—

\*) Maximalwerte! Der tatsächliche Gehalt an Bindungsisomeren liegt wahrscheinlich deutlich tiefer.

In Tab. 2 sind die physikalischen Daten aller synthetisierten Verbindungen zusammengefaßt. Die Siedepunkte wurden bei Normaldruck mit einem Fehler von  $\pm 0.1^\circ$  und bei 10 Torr mit  $\pm 0.2^\circ$  bestimmt. Bemerkenswert sind die größeren Siedepunktunterschiede in der *cis*-Reihe der n-Undecene gegenüber den *trans*-n-Undecenen und die auffällige, auch bei allen anderen physikalischen Daten erkennbare Spitzenstellung der 2-Isomeren. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Fehler von  $\pm 0.3^\circ$  bestimmt. Die Schmelzintervalle waren meist sehr klein. Die etwas größeren Breiten beim n-Undecen-(1) und n-Undecin-(5) sind durch die geringen Verunreinigungen dieser Verbindungen verständlich. Bemerkenswert ist dagegen der relativ große Schmelzbereich des *trans*-n-Undecens-(2), da dieses Isomere die reinste aller dargestellten Verbindungen ist. Die Schmelzpunkte der n-Undecine, die im wesentlichen höher als die der n-Undecene liegen, verschieben sich zu beträchtlich tieferen Temperaturen, wenn die Dreifachbindung zur Molekelmitte vorrückt. Wie bei den *trans*-n-Undecenen wird beim Undecin-(4) der tiefste Stand erreicht. Zu sehr tiefen Werten fallen die Schmelzpunkte beim *cis*-n-Undecen-(4) und -(5) ab. Durch ihren sperrigen Bau bilden

19) A. VERLEY, Bull. Soc. chim. France, Mém. 43, 854 [1928]; H. SUIDA und F. DRAHOWZAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 991 [1942]; K. ZIEGLER und W. HECHELHAMMER, Angew. Chem. 59, 22 [1947]; K. ZIEGLER, W. HECHELHAMMER, H.-D. WAGNER und H. WILMS, Liebigs Ann. Chem. 567, 99 [1950]; A. GREINER und G. WAGNER, Z. physik. Chem. 215, 109 [1960].

20) Dissertat. K. SCHRAGE, Techn. Hochschule Aachen 1963.

Tab. 2. Physikalische Daten der dargestellten n-Undecene und n-Undecine

Verbindung	Sdp. <sub>760</sub> (°C)	Sdp. <sub>10</sub> (°C)	Schmp. (°C)	Schmelz- intervall (°C)	$d_4^{20}$ (g/ml)	$d_4^{25}$ (g/ml)	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	$M R_D$ exp. 20°	Literatur- zitate
n-Undecen-(1)	192.7	73.0	-49.1	0.3	0.7509	0.7472	1.4261	1.4241	52.66	21)
trans-n-Undecen-(2)	195.2	75.5	-48.3	2.7	0.7528	0.7491	1.4292	1.4272	52.85	
trans-n-Undecen-(3)	193.5	73.9	-62.1	0.1	0.7516	0.7478	1.4290	1.4270	52.92	
trans-n-Undecen-(4)	193.0	73.3	-63.7	0.2	0.7508	0.7471	1.4285	1.4265	52.92	
trans-n-Undecen-(5)	193.0	73.2	-61.7	0.2	0.7497	0.7460	1.4285	1.4264	53.00	
cis-n-Undecen-(2)	196.1	75.8	-66.5	0.2	0.7576	0.7538	1.4312	1.4290	52.74	
cis-n-Undecen-(3)	193.4	73.1	-69.6	0.1	0.7540	0.7503	1.4301	1.4279	52.87	
cis-n-Undecen-(4)	192.6	72.3	-97.0	0.1	0.7541	0.7504	1.4302	1.4281	52.88	
cis-n-Undecen-(5)	192.3	72.0	-106.5	0.1	0.7537	0.7500	1.4302	1.4281	52.90	
n-Undecin-(1)	194.9	76.4	-17.7	0.0	0.7730	0.7692	1.4310	1.4288	50.99	22,23)
n-Undecin-(2)	204.2	84.2	-30.1	0.0	0.7827	0.7789	1.4394	1.4374	51.22	
n-Undecin-(3)	199.9	80.1	-58.2	0.1	0.7759	0.7721	1.4375	1.4353	51.46	
n-Undecin-(4)	198.5	78.8	-74.7	0.1	0.7752	0.7714	1.4369	1.4347	51.45	
n-Undecin-(5)	198.1	78.3	-74.1	0.5	0.7753	0.7715	1.4369	1.4346	51.44	7)

21) F. D. ROSSINI, K. S. PITZER, R. L. ARNETT, R. M. BRAUN und G. C. PIMENTEL, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, S. 456, Carnegie Press, Pittsburgh 1953.

22) T. H. VAUGH, J. Amer. chem. Soc. 55, 3455 [1933].

23) T. H. VAUGH, G. F. HENNION, R. R. VOGT und J. A. NIEUWLAND, J. org. Chemistry 2, 1 [1937].

sie die labilsten Kristallgitter, während diese beim n-Undecin-(1) und -(2) am stabilsten sind. Die Dichten der dargestellten Verbindungen wurden bei zwei Temperaturen mit einem Fehler von  $\pm 0.0001$  g/ml (Vergleichsstreubereich) bestimmt. Die Brechungsindizes, an frisch destillierten Substanzproben gemessen, haben einen Fehler von  $\pm 0.0001$ . Die Werte für die Molrefraktionen liegen fast alle etwas über den aus Atomrefraktionen und Bindungsinkrementen errechneten Werten (Undecene: 52.531, Undecine: 50.996).

Von allen dargestellten Kohlenwasserstoffen wurden Infrarot-, Raman-, Kernresonanz- und Massenspektren aufgenommen\*).

Die gaschromatographischen Analysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau DR. E. BENDEL durchgeführt. Herrn cand. phys. W. MELTZOW danken wir für seine tätige Mithilfe bei den gaschromatographischen Untersuchungen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für finanzielle Beihilfen (Personal- und Sachmittel) zur Durchführung dieser Arbeit.

Dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir für die Finanzierung der gesamten Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*n-Undecin-(1)* wurde nach der Allylbromid-Methode, entsprechend einer Vorschrift von F. ASINGER und Mitarbb.<sup>11)</sup>, hergestellt.

*n-Undecin-(4) und -(5)*: In einem mit Glaswolle gut isolierten und mit Tropftrichter, Vibromischer, Abgasleitung und seitlich eingeführtem Hershberg-Rührer versehenen 12-l-Dreihalskolben werden zu 4 l flüssigem Ammoniak (wasserfrei) unter starkem Rühren erst 1.15 g (5 mMol) über Phosphorpentoxid getrocknetes Eisen(III)-nitrat und 5 Min. später 7.5 g (300 mg-Atom) Natrium gegeben. Nach Auflösung des Natriums wird 20 Sek. ein kräftiger Strom trockener Luft durch das Ammoniak geleitet. Aus einer Dosierflasche<sup>24)</sup> werden dann unter Rühren allmählich 242 g (10.5 g-Atom) sauberes Natrium in kleinen Würfeln mit 1 cm Kantenlänge zugegeben. Unter Wasserstoffentwicklung zersetzt sich die zunächst entstehende blaue Lösung. Nach Zugabe des gesamten Natriums werden in die entstandene Natriumamidsuspension über einen geeichten Rota-Strömungsmesser 10.5 Mol mit konz. Schwefelsäure gewaschenes und über Natronkalk getrocknetes Acetylen durch ein gerades, mindestens 6–8 mm weites Glasrohr (Verstopfungsgefahr!) eingeleitet. Es bildet sich zuerst schwerlösliches Dinatriumacetylid, das bei weiterer Acetylenzugabe in das ammoniaklösliche Mononatriumacetylid übergeht.

Nach Einleiten des gesamten Acetylens läßt man noch 1 Stde. zur Vervollständigung der Mononatriumacetylid-Bildung reagieren und gibt dann 1486 g (9 Mol) *1-Brom-n-hexan* so schnell zu, daß die Schaumbildung mäßig bleibt. Von Zeit zu Zeit wird nach Bedarf flüssiges Ammoniak nachdosiert. Nach der Hexylbromid-Zugabe läßt man unter kräftigem Rühren noch 6 Stdn. reagieren. Zu dem so gebildeten, in Ammoniak gelösten *n-Octin-(1)* gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß in 8–10 Anteilen eine inzwischen aus 3 l flüssigem Ammoniak, 1.15 g (5 mMol) wasserfreiem Eisen(III)-nitrat und 282 g (12 g-Atom) Natrium, wie oben beschrieben, hergestellte Natriumamid-Suspension. Man läßt noch 2 Stdn. reagieren und setzt dann das entstandene Natrium-n-hexylacetylen durch Zutropfen von 1661 g (13.5 Mol)

\*1) Bezüglich dieser Spektren sei auf die Dissertat. G. STEFFAN<sup>1)</sup> verwiesen. Eine Auswertung aller Spektren wird später an anderer Stelle erfolgen.

<sup>24)</sup> A. L. HENNE und K. W. GREENLEE, Inorg. Synthesis **2**, 75, 128 [1946], McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1946.

*1-Brom-propan* zum *n-Undecin-(4)* um. Man läßt noch 7 Stdn. reagieren, tropft dann sehr vorsichtig erst 500 ccm, danach schneller 2 l Wasser ein und entfernt die Glaswolle-Isolation um den Kolben. Nachdem sich der Kolbeninhalt unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt hat und das meiste Ammoniak verdampft ist, wird die organische Schicht abgetrennt und mit Wasser, verd. Salzsäure, Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen. Evtl. auftretende Emulsionen kann man durch Absaugen über Celite-Filtererde zerstören. Nach Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  wird das rohe *n-Undecin-(4)* über eine Füllkörperkolonne mit ca. 20 theor. Böden i. Vak. rektifiziert. Ausb. 875 g (64% d. Th., bez. auf Bromhexan), Sdp.<sub>10</sub> 76.8–77.8° (unkorr.),  $n_D^{20}$  1.4366.

Ganz entsprechend wie *n-Undecin-(4)* wird auch *n-Undecin-(5)* dargestellt. Ausb. 916 g (67% d. Th., bez. auf Brompentan), Sdp.<sub>10</sub> 76.1–77.6° (unkorr.),  $n_D^{20}$  1.4367 (Lit.<sup>7)</sup>: Sdp.<sub>61</sub> 113°,  $n_D^{20}$  1.4360.

*n-Undecin-(2)* und *-(3)*: Die als Vorstufen benötigten Präparate *n-Nonin-(1)* und *n-Decin-(1)* werden, wie für das *n-Octin-(1)* beschrieben, aus *Natriumacetylid* und *1-Brom-heptan* bzw. *1-Brom-octan* synthetisiert. *Acetylen* wird in ca. 20-proz. Überschuß eingesetzt. Für diese Reaktionen der höheren Alkylbromide sind 20 Stdn. nötig. Ausgehend von 1700 g (9.5 Mol) *1-Brom-heptan* werden 965 g (78% d. Th.) *n-Nonin-(1)* erhalten, Sdp.<sub>10</sub> 57.2–57.5° (unkorr.),  $n_D^{20}$  1.4221 (Lit.<sup>25</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 150.8°,  $n_D^{20}$  1.4217; *n-Decin-(1)*: Ausb. 91% d. Th., Sdp.<sub>10</sub> 60.1 bis 60.5°,  $n_D^{20}$  1.4268 (Lit.<sup>25</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 174°,  $n_D^{20}$  1.4265.

In einem 6-l-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler, kräftigem Hershberg-Rührer und einer Vorrichtung zum Durchleiten von Inertgas wird aus 1 l flüssigem Ammoniak, 0.9 g (4 mMol) wasserfreiem Eisen(III)-nitrat und insgesamt 151 g (6.6 g-Atom) Natrium, wie oben beschrieben, eine *Natriumamid*-Suspension hergestellt. 2.5 l Paraffinöl (Sdp. >240°) werden in diese Suspension eingetropft und das Ammoniak wird verdampft. Man suspendiert das Natriumamid durch kräftiges Rühren, erwärmt (nach Entfernen der Luft mit einem Stickstoffstrom) auf 110° und gibt unter weiterem Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes langsam 830 g (6 Mol) *n-Decin-(1)* zu. Es wird schließlich 6 Stdn. auf 170° gehalten. Nach Abkühlen auf 50° tropft man unter weiterem Rühren und Kühlen mit Wasser 900 g (7.1 Mol) *Dimethylsulfat* ein und erhitzt noch 1 Stde. auf 120°. Nach dem Abkühlen wird überschüss. *Dimethylsulfat* mit 1.5 l verd. Ammoniak verseift, die organische Phase mit Wasser, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge gewaschen und mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Durch Rektifikation erhält man neben etwas Ausgangs-*n-Decin-(1)* 775 g (85% d. Th.) *n-Undecin-(2)*, Sdp.<sub>10</sub> 82.8–85.1° (unkorr.),  $n_D^{20}$  1.4394.

*n-Undecin-(3)* wird aus *n-Nonin-(1)* und *Diäthylsulfat* ebenso dargestellt, Ausb. 84% d. Th., Sdp.<sub>10</sub> 78.8–81.5° (unkorr.),  $n_D^{20}$  1.4372.

*n-Undecin-(1)* wurde nach E. P. JENNY und K. D. MEIER<sup>16</sup>) hergestellt. Die Reinigung erfolgte jedoch über das Silberkomplexsalz des Undecins<sup>15</sup>). Ausb. 67% d. Th., Sdp.<sub>10</sub> 77.1° (unkorr.),  $n_D^{20}$  1.4310 (Lit.<sup>21–23</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 195°,  $n_D^{20}$  1.4306.

*trans-n-Undecen-(2) bis -(5)*<sup>13,26–28</sup>): In einem mit Glaswolle gut isolierten, mit Tropftrichter, Vibromischer und Hershberg-Rührer versehenen 12-l-Dreihalskolben werden in 8 l flüssigem Ammoniak langsam 240 g (10.5 g-Atom) sauberes Natrium gelöst. Dann werden 610 g (4 Mol) des jeweiligen *n-Undecins* in 1 l absol., völlig peroxydfreiem Äther innerhalb von 2.5 Stdn. durch ein Glasrohr unter die Oberfläche des flüssigen Ammoniaks in die Nähe der Vibromischblätter eingetropft. Man läßt noch 500 ccm des Äthers eintropfen und mischt

25) l. c.<sup>21</sup>), S. 66.

26) K. N. CAMPBELL und L. T. EBY, J. Amer. chem. Soc. 63, 2683 [1941].

27) A. L. HENNE und K. W. GREENLEE, J. Amer. chem. Soc. 65, 2020 [1943].

28) A. L. HENNE und K. W. GREENLEE, J. Amer. chem. Soc. 67, 484 [1945].

das zweiphasige System 25 Stdn. intensivst durch. Nach etwa 15 Stdn. werden 3 l flüssiges Ammoniak nachdosiert. Dann wird überschüss. Natrium durch Zugabe von festem Ammoniumnitrat vernichtet, wobei im Äquivalenzpunkt die Farbe von Blau in ein helles Zitronengelb umschlägt. Durch allmähliche Zugabe von 520 g festem Ammoniumchlorid wird die Hauptmenge des gebildeten Natriumamids vernichtet. Hierauf werden zuerst langsam 250 ccm konz., wäbr. Ammoniak und danach schneller 2 l Wasser eingetropf. Man entfernt die Isolation des Kolbens, läßt das Ammoniak mit der Hauptmenge des Äthers unter ständigem Rühren abdampfen, wäscht die organische Phase nacheinander mit Wasser, 5-proz. Salzsäure, Wasser, 20-proz. Natronlauge und Wasser und trocknet über  $\text{CaCl}_2$ . Durch zweimalige Rektifikation über eine Kolonne mit etwa 40 theor. Böden lassen sich geringe Mengen an nichtumgesetztem Undecen entfernen. Ausb. etwa 600 g *n*-Undecen (97% d. Th.).

*cis-n*-Undecen-(2) bis -(5): Die Hydrierung der *n*-Undecene zu den *cis-n*-Undecenen wird nach G. WILKE und H. MÜLLER<sup>12)</sup> durchgeführt. Zur quantitat. Umsetzung der *n*-Undecene mit dem *Diisobutylaluminiumhydrid* ist jedoch eine Reaktionszeit von 65 Stdn. notwendig. Zur Vermeidung einer Umlagerung zur *trans*-Verbindung ist darauf zu achten, daß die Temperatur, vor allem beim Zutropfen des *Diisobutylaluminiumhydrids*, niemals über 47° steigt. Sie darf auch nicht unter 43° absinken, da die Reaktion hier unvollständig bleibt. Vor der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Methanol muß stark mit Hexan verdünnt werden, da sonst durch Ausfallen von Aluminiummethylat die Methanolyse unvollständig bleibt, was bei der nachfolgenden Hydrolyse zu explosionsartigen Umsetzungen führen kann.

Die *oxydative Ozonolyse* der *n*-Undecene wurde in der bereits früher beschriebenen Weise durchgeführt<sup>11,18)</sup>. Zum Beweis des Kettenabbaus wurde die wäbr., schwach salpetersaure Lösung der Spaltsäuren 140 Stdn. mit Pentan perkoliert. Hierdurch wurden auch die niedermolekularen, wasserlöslichen Carbonsäuren quantitativ gewonnen. Die Veresterung der Carbonsäuren und die weitere Verarbeitung erfolgte, wie beschrieben, die Pentanlösung der Carbonsäure-methylester wurde allerdings nur bis auf knapp 15 ccm vorsichtig eingedampft und dann gaschromatographiert. Durch das Verdampfen tritt nur ein verschwindend geringer Verlust an Methylestern auf (gaschromatographisch ermittelt).

*Gaschromatographie*: Die Bestimmung von jeweils nichtumgesetztem *n*-Undecin, strukturisomeren *n*-Undecenen sowie anderen Verunreinigungen in den *n*-Undecenen gelang unter den folgenden Bedingungen: 2-m-Kolonne (Innendurchmesser 4.8 mm) mit 25% DC-Silicofett auf Chromosorb 60/30 mesh; Säulentemperatur 160°; Verdampfertemperatur 260°; Trägergasdurchfluß ca. 45 ccm/Min. Wasserstoff; Einspritzmenge 16 µl; Gerät: Beckman GC-2 mit Wärmeleitfähigkeitszelle und Honeywell-Schreiber mit Disc-Integrator.

Die Estergemische, die bei der Veresterung der durch oxydative Ozonolyse der *n*-Undecene gebildeten Fettsäuren erhalten werden, können unter praktisch denselben Bedingungen quantitativ analysiert werden<sup>11)</sup>.

Die gaschromatographische Analyse von *n*-Undecan in den *n*-Undecenen wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 2.40-m-Kolonne (Innendurchmesser 4.8 mm) mit 20%  $\beta,\beta'$ -Imino-dipropionitril oder  $\beta,\beta'$ -Oxy-dipropionitril auf Chromosorb 60/80 mesh; Säulentemperatur 100°, mit Oxy-dipropionitril 70°; Verdampfertemperatur 240°; Trägergasdurchfluß ca. 30 ccm/Min. Wasserstoff; Einspritzmenge 0.2—0.5 µl (übrige Bedingungen wie oben).

Bedingungen für die Auftrennung der *cis-trans*-Isomerenpaare der *n*-Undecene sowie die teilweise Auftrennung des Gemisches aller theoretisch möglichen *n*-Undecene: 9-m-Kolonne (Innendurchmesser 4.8 mm) mit 20%  $\beta,\beta'$ -Oxy-dipropionitril auf Chromosorb 60/80 mesh; Säulentemperatur 70°; Trägergasdurchfluß ca. 15 ccm/Min. Wasserstoff (übrige Bedingungen wie oben).