

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL, GEORG HADIK¹⁾
und GUIDO STEFFAN²⁾

Über die relativen Reaktivitäten der Doppelbindung
in stellungs- und konfigurationsisomeren höhermolekularen n-Olefinen, III³⁾

Die Hydrierung mit Hydrazin, die Epoxydierung und die Methoxy- mercurierung der stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecene

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 12. Dezember 1963)

Das bereits bei anderen Olefinreaktionen festgestellte Alternieren der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der *cis*- und *trans*-Isomeren konnte auch bei der Hydrierung mit Hydrazin und der Epoxydierung der n-Undecene beobachtet werden. Bei der Reaktion der n-Undecene mit Quecksilber(II)-acetat in methanolischer Lösung (Methoxymercurierung) wurde dagegen kein Alternieren, sondern ein stetiges Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit dem Weiterrücken der Doppelbindung zur Molekülmitte festgestellt, was die Sonderstellung dieser Olefinreaktion unterstreicht.

Bei unseren systematischen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kinetik wichtiger Olefinreaktionen von der Lage der Doppelbindung im Molekül sowie von der geometrischen Konfiguration desselben studierten wir die Hydrierung mit Hydrazin, die Epoxydierung und die Methoxymercurierung am Beispiel aller theoretisch möglichen n-Undecen-Isomeren, die in großer Reinheit zur Verfügung standen⁴⁾. Durch Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit früheren Untersuchungen⁵⁾ versuchten wir, die Gemeinsamkeiten des Verlaufs von Reaktionen in der isologen Reihe eines höhermolekularen n-Olefins zu ermitteln.

Aus mehreren Veröffentlichungen über die Hydrierung der olefinischen Doppelbindung geht eindeutig hervor, daß die Kinetik der heterogen katalysierten Umsetzung mit molekularem Wasserstoff von zahlreichen Faktoren abhängig ist, die den eigentlichen Reaktionschritt der Hydrierung nicht berühren, sondern alle in den Bereich der sog. Makrokinetik gehören, wie die Diffusion des Wasserstoffs⁵⁾ oder des Olefins⁶⁾ an die Oberfläche des Katalysators, das Verhältnis der Porengröße des Katalysators zur Größe des Olefinmoleküls, die Zähigkeit des Lösungsmittels usw.⁷⁾. Die eigentliche Reaktion der durch den Katalysator aktivierten Reaktionspartner Olefin und Wasserstoff kann mit großer Wahrscheinlichkeit als

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

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

3) II. Mittel.: F. ASINGER, B. FELL, G. STEFFAN und G. HADIK, Chem. Ber. **97**, 1562 [1964], vorstehend.

4) F. ASINGER, B. FELL und G. STEFFAN, Chem. Ber. **97**, 1555 [1964].

5) G. W. WATT und M. T. WALLING JR., J. phys. Chem. **59**, 7 [1955].

6) G. GÜNTHER, Chem. Techn. **12**, 181 [1960].

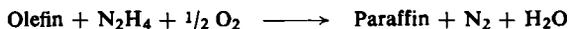
7) O. SCHMIDT, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 237 [1936].

geschwindigkeitsbestimmender Schritt ausgeschlossen werden. Es gelang aber — unbeschadet der Tatsache, daß praktisch alle Hydrierkontakte mehr oder weniger doppelbindungs-isomerisierend wirken⁸⁾, — mit Sicherheit festzustellen, daß 1-Olefine erheblich leichter hydriert werden als die Isomeren mit innenständiger Doppelbindung⁵⁾. Eine homogen katalysierte Hydrierung einfacher, unsubstituierter Olefine gelang vor kurzem erstmalig mit Hilfe von Katalysatorsystemen aus Verbindungen der Übergangsmetalle und Aluminiumalkylen, wie sie z. B. zur Niederdruckpolymerisation von Äthylen nach K. ZIEGLER verwendet werden⁹⁾. Aber auch hier muß mit einer gleichzeitigen Doppelbindungsisomerisierung, die alle Messungen verfälschen würde, gerechnet werden¹⁰⁾.

Wir wählten deshalb für unsere Untersuchungen die Hydrierung mit Hydrazin. Die Hydrierung einer einfachen olefinischen Doppelbindung durch Hydrazin ist bereits seit langem bekannt^{11, 12)}.

F. AYLWARD und C. V. NARAYANA RAO¹³⁾ wiesen als erste darauf hin, daß zu dieser Reaktion Luftsauerstoff notwendig ist, der allerdings auch durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden kann^{14, 15)}. Wirksame Komponente ist das durch Oxydation des Hydrazins entstehende Diimid. Wie bewiesen werden konnte, findet bei der Hydrierung mit Hydrazin keine Stellungen- oder *cis-trans*-Isomerisierung von Doppelbindungen statt^{16–19)}. Nach AYLWARD und SAWISTOWSKA¹⁴⁾ soll die *cis*-Form eines Olefins schneller als die *trans*-Form reagieren. K. SCHILLING²⁰⁾ fand dagegen am Beispiel verschiedener Derivate ungesättigter Fettsäuren, daß sich die geometrischen Isomeren in ihren Reaktivitäten praktisch nicht unterscheiden, endständige Doppelbindungen aber etwa achtmal schneller hydriert werden als innenständige. Bindungs-isomere Olefine mit innenständiger Doppelbindung sollen sich nach SCHILLING in ihren Reaktivitäten nicht unterscheiden.

Die Reaktion, die in einem protonenaktiven Lösungsmittel bei 20–60° und einem durch Carbonsäurezusatz auf 8.5–9.0 eingestellten pH-Wert durchgeführt wird, verläuft nach dem Reaktionsschema:



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

9) M. SLOAN, A. S. MATLACK und D. S. BRESLOW, Chem. Engng. News **41** [9], 34 [1963]; SUN OIL CO. (A. P. STUART und J. L. JEZL), Amer. Pat. 2983770, 9. 5. 1961, C. A. **58**, 11816 [1963].

10) Dissertat. R. JANSSEN, Techn. Hochschule Aachen 1963.

11) P. FALCIOLA und A. MANNINO, Ann. Chim. applicata **2**, 351 [1914].

12) P. FALCIOLA, Gazz. chim. ital. **50** I, 162 [1920].

13) J. appl. Chem. **6**, 248, 559 [1956].

14) F. AYLWARD und M. SAWISTOWSKA, Chem. and Ind. **1962**, [11] 484.

15) S. HÜNIG, H. R. MÜLLER und W. THIER, Tetrahedron Letters [London] **11**, 353 [1961].

16) F. AYLWARD und C. V. NARAYANA RAO, J. appl. Chem. **7**, 134, 137 [1957].

17) C. R. SCHOLFIELD, E. P. JONES, J. NOWAKOWSKA, E. SELKE und H. J. DUTTON, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **38**, 208 [1961].

18) K. SCHILLING, Fette, Seifen, Anstrichmittel **63**, 421 [1961].

19) C. V. NARAYANA RAO, J. sci. ind. Res. [New Delhi], Sect. B **18**, 131 [1959].

20) Fette, Seifen, Anstrichmittel **65**, 395 [1963].

Da immer etwas Hydrazin durch direkte Oxydation verbraucht wird, muß ein Verhältnis von Olefin zu Hydrazin wie 1:2.2 bis 1:3 gewählt werden. Geringe Wassermengen stören nicht, so daß Hydrazinhydrat verwendet werden kann.

Es sollten nun die Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktion (2) für alle *n*-Undecene ermittelt werden:

$$v_2 = k_2 [\text{Olefin}] [\text{NH}=\text{NH}]$$

Da die Konzentration an Diimid nicht bestimmt werden kann, war es nur möglich, relative Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, wobei als Bezugswert die Geschwindigkeitskonstante von *n*-Nonen-(1) gewählt und willkürlich gleich 1000 gesetzt wurde. Wie Versuche zeigten, reagiert *n*-Nonen-(1) mit praktisch derselben Geschwindigkeit wie *n*-Undecen-(1). Zur Messung der relativen Geschwindigkeitskonstanten wurde ein Gemisch des betreffenden *n*-Undecens mit dem Bezugsolefin *n*-Nonen-(1) der Reaktion mit Hydrazin unterworfen, in bestimmten zeitlichen Abständen wurden Proben entnommen und in diesen gaschromatographisch das nichtumgesetzte *n*-Nonen-(1) und *n*-Undecen sowie das gebildete *n*-Nonan und *n*-Undecan bestimmt. In der Tab. 1 sind die bei zwei Temperaturen gemessenen Werte zusammengefaßt.

Tab.1. Relative Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierung der *n*-Undecene mit Hydrazin, bez. auf die gleich 1000 gesetzte Geschwindigkeitskonstante von *n*-Undecen-(1) (= *n*-Nonen-(1))

Verbindung	Rel. Geschw.-Konst.	
	20°	50°
<i>n</i> -Undecen-(1)	1000	1000
<i>trans</i> - <i>n</i> -Undecen-(2)	98	129
<i>trans</i> - <i>n</i> -Undecen-(3)	120	155
<i>trans</i> - <i>n</i> -Undecen-(4)	104	138
<i>trans</i> - <i>n</i> -Undecen-(5)	108	141
<i>cis</i> - <i>n</i> -Undecen-(2)	89	110
<i>cis</i> - <i>n</i> -Undecen-(3)	117	135
<i>cis</i> - <i>n</i> -Undecen-(4)	89	108
<i>cis</i> - <i>n</i> -Undecen-(5)	91	107

Entgegen dem Befund von AYLWARD¹⁴⁾ reagierten die *trans*-*n*-Undecene etwas schneller als die *cis*-*n*-Undecene. Das schon bei der Bromierung³⁾ und Hydrobromierung³⁾ beobachtete Alternieren der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der *cis*- und *trans*-Reihe der *n*-Undecene konnte auch bei der Hydrierung mit Hydrazin wieder deutlich festgestellt werden: das 3-Isomere reagiert erheblich schneller als das 2-Isomere, und auch das 5-Isomere besitzt — mit Ausnahme des bei 50° in der *cis*-Reihe gemessenen Wertes — gegenüber dem 4-Isomeren den deutlich höheren Wert.

Als weitere typische Olefinreaktion studierten wir die Epoxydierung der olefinischen Doppelbindung mit Persäuren. Diese von N. PRILESCHAJEFF²¹⁾ gefundene Reaktion läuft unter milden Bedingungen leicht in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ab. Obwohl bereits mehrere kinetische Studien über die PRILESCHAJEFF-Reaktion durchgeführt wurden, fehlt bisher eine systematische Untersuchung der Reaktion mit allen

²¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 4811 [1909].

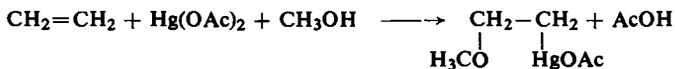
theoretisch möglichen Isomeren eines höhermolekularen n-Olefins²²⁾. Aus der Literatur geht hervor, daß Olefine mit innenständiger Doppelbindung erheblich schneller reagieren als die mit endständige. SHOWELL und Mitarbb.²³⁾ machten sich diese Tatsache zur Reinigung eines 1-Olefins von Olefinisomeren mit innenständiger Doppelbindung durch selektive Epoxydation der letzteren zunutze. Am Beispiel der Öl- und Elaïdinsäure wurde festgestellt, daß die *cis*-Verbindungen schneller reagieren als die *trans*-Isomeren^{22,24)}. Wie von B. M. LYNCH und W. H. PAUSACKER²⁵⁾ und anderen Autoren²⁶⁻³⁰⁾ festgestellt, verläuft die Epoxydation der Olefine mit Benzopersäure nach einer Reaktion zweiter Ordnung.

Die Epoxydierung der n-Undecen-Isomeren wurde bei drei verschiedenen Temperaturen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt. Die Benzopersäure wurde wegen eines evtl. möglichen Aktivitätsverlustes in geringem Überschuß eingesetzt. Die Konzentration der Reaktanten betrug 0.05 Mol/l. In Tab. 2 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Aktivierungsgrößen der Reaktion zusammengestellt.

Das bei allen bisher untersuchten Olefinreaktionen beobachtete Alternieren der Geschwindigkeitskonstanten in der *cis*- und *trans*-Reihe der n-Undecene zeigt sich auch hier wieder: Das 3-Isomere reagiert erheblich schneller als das 2-Isomere, und auch das 5-Isomere setzt sich schneller um als das 4-Isomere. Von den geometrischen Isomeren reagiert die *cis*-Form im Durchschnitt 1.3 mal schneller als das entsprechende *trans*-Isomere.

Als dritte Reaktion untersuchten wir die Umsetzung der Olefine mit Quecksilber(II)-salzen³¹⁾. Diese Reaktion nimmt — wie auch die vorliegenden kinetischen Untersuchungen zeigen — eine Sonderstellung unter den Olefinreaktionen ein. Wie von K. A. HOFMANN und Mitarbb.^{32,33)} gefunden, reagieren Olefine mit Quecksilber(II)-salzen in Gegenwart eines dritten Reaktionspartners, der protonenaktiv sein muß, unter Bildung einer Hg-organischen Verbindung. Der protonenaktive Reaktionspartner dient meist gleichzeitig als Lösungsmittel.

Verwendet man z. B. Quecksilber(II)-acetat sowie Methanol, so verläuft die Reaktion („Methoxymercurierung“) nach folgendem Schema:



22) vgl. die Literaturübersicht von D. SWERN, Chem. Reviews 45, 1 [1949].

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

24) J. BOESEKEN, W. C. SMIT und M. GASTER, Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 32, 377 [1929].

25) J. chem. Soc. [London] 1955, 1525.

26) J. BOESEKEN und M. GEESTERANUS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 551 [1932].

27) J. BOESEKEN und A. T. H. VAN DER MEULEN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 925 [1936].

28) J. BOESEKEN und E. WICHERLINK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, 936 [1936].

29) J. BOESEKEN und C. J. A. HANEGRAAFF, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 69 [1942].

30) D. SWERN, J. Amer. chem. Soc. 69, 1962 [1947].

31) Vgl. die Literaturübersicht R. N. KELLER, Chem. Reviews 28, 229 [1941]; J. CHATT, Chem. Reviews 48, 7 [1951].

32) K. A. HOFMANN und J. SAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 1340 [1900].

33) K. A. HOFMANN und E. SEILER, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3187 [1906].

Tab. 2. Absolute und relative Geschwindigkeitskonstanten der Epoxydierung der n-Undecene; Aktivierungsgrößen der Reaktion bei 25°

Verbindung	k_{20} (//Mol·min)	k_{30} (//Mol·min)	k_{35} (//Mol·min)	Relative RG (20°)	ΔG^* (kcal/Mol)	ΔH^* (kcal/Mol)	ΔS^* (cal/Mol·Grad)
n-Undecen-(1)	0.0153	0.0332	0.0529	1	22.00	14.2	-26.4
trans-n-Undecen-(2)	0.241	0.509	0.826	15.56	20.47	14.6	-19.6
trans-n-Undecen-(3)	0.306	0.673	1.09	20.28	20.31	14.6	-19.0
trans-n-Undecen-(4)	0.257	0.566	0.896	16.92	20.42	14.6	-19.5
trans-n-Undecen-(5)	0.259	0.560	0.924	17.09	20.40	14.6	-19.4
cis-n-Undecen-(2)	0.326	0.730	1.18	21.89	20.27	14.6	-18.9
cis-n-Undecen-(3)	0.379	0.838	1.38	25.38	20.18	14.6	-18.6
cis-n-Undecen-(4)	0.362	0.782	1.32	24.05	20.20	14.6	-18.7
cis-n-Undecen-(5)	0.373	0.800	1.34	24.62	20.19	14.6	-18.7

Über die Kinetik der Quecksilber(II)-salz-Addition berichten u. a. sehr ausführlich A. RODGMAN und G. F. WRIGHT³⁴⁾ sowie E. R. ALLEN und Mitarbb.³⁵⁾ E. SPENGLER und Mitarbb.³⁶⁻³⁸⁾ stellten bei ihren eingehenden Untersuchungen über die Quecksilbersalz-Olefinreaktionen ein Verhältnis der relativen Reaktivitäten für 1-, 2- und 3-Olefine von 100:10:1 fest. Anscheinend verwendeten die Autoren keine reinen Olefinisomeren; auch machen sie keine Angaben über das *cis-trans*-Isomerenverhältnis der eingesetzten 2- und 3-Olefine. Das vermindert den Wert dieser Untersuchungen erheblich, reagieren doch die *cis*-Isomeren wesentlich schneller als die *trans*-Isomeren^{31,36,39-42)}. T. CONNOR und G. F. WRIGHT⁴⁰⁾ haben auf der unterschiedlichen Reaktivität der geometrischen Formen eines Olefins eine Analysenmethode für Gemische aus *cis*- und *trans*-Olefinen aufgebaut.

Die Methoxymercurierung verläuft bei großem Methanolüberschuß gemäß einer Reaktion zweiter Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante

$$k_M = \frac{1}{t} \cdot \left[\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} \right] \quad C_t = \frac{C_0 \cdot x}{100}$$

C_0 = Anfangskonzentration an Quecksilber(II)-acetat

x = Quecksilber(II)-acetat-Konzentration zur Zeit t (Min.)

Die k -Werte der Methoxymercurierung der n-Undecene zeigen mit Fortschreiten der Reaktion einen ständigen, annähernd linearen Abfall. Die maximale Abweichung vom errechneten Mittelwert beträgt $\pm 10\%$. Ursache dieser Reaktionshemmung ist die bei der Reaktion entstehende Essigsäure^{34,35,43)}.

n-Undecen-(1) und *cis*-n-Undecen-(2) setzten sich so schnell mit dem Quecksilber(II)-acetat um, daß der Reaktionsverlauf mit dem gewählten analytischen Verfahren nicht mehr verfolgt werden konnte. Deshalb wurde bei diesen beiden Olefinen die Reaktion durch Zusatz von Kaliumacetat (10 g/l \cong 106 mMol/l) so stark verzögert, daß sie gut meßbar wurde^{34,43)}. *cis*-n-Undecen-(3) wurde einmal mit ($k_{\text{verzögert}}$) und einmal ohne ($k_{\text{unverzögert}}$) Kaliumacetatzusatz methoxymercuriert. Mit Hilfe des Faktors $k_{\text{verzögert}}/k_{\text{unverzögert}}$ konnten aus den Geschwindigkeitskonstanten der mit Kaliumacetat verzögerten Reaktionen des n-Undecens-(1) und *cis*-n-Undecens-(2) die Geschwindigkeitskonstanten der normalen Methoxymercurierung dieser Olefine errechnet werden.

In Tab. 3 sind die Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Methoxymercurierung der n-Undecene bei drei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben. Die Aktivierungsgrößen der Reaktionen wurden wegen des größeren Fehlers, der bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten auftritt, nicht mit in die Tabelle aufgenommen.

³⁴⁾ J. org. Chemistry 18, 1617 [1953].

³⁵⁾ E. R. ALLEN, J. CARLIDGE, M. M. TAYLOR und C. F. H. TIPPER, J. phys. Chem. 63, 1437, 1442 [1959].

³⁶⁾ G. SPENGLER, Angew. Chem. 61, 308 [1949].

³⁷⁾ G. SPENGLER, H. FRÖMMELE, R. SCHÄFF, PH. FAUL und P. LONSKY, Brennstoff-Chem. 37, 47 [1956].

³⁸⁾ G. SPENGLER und A. WEBER, Brennstoff-Chem. 40, 22, 55 [1959].

³⁹⁾ D. C. DOWNING und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 68, 141 [1946].

⁴⁰⁾ T. CONNOR und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 68, 256 [1946].

⁴¹⁾ E. JANTZEN und H. ANDREAS, Chem. Ber. 92, 1427 [1959].

⁴²⁾ E. JANTZEN, H. ANDREAS, K. MORGENSTERN und W. ROTH, Fette, Seifen, Anstrichmittel 63, 685 [1961].

⁴³⁾ A. G. BROOK, A. RODGMAN und G. F. WRIGHT, J. org. Chemistry 17, 988 [1952].

Tab. 3. Absolute und relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Methoxymercurierung der n-Undecene bei 0, 10 und 20°

	k_0	k_{10}	k_{20}	Relative RG (20°)
n-Undecen-(1)	38.9	60.9	106.7	1000
<i>trans</i> -n-Undecen-(2)	0.668	1.17	2.29	21.5
<i>trans</i> -n-Undecen-(3)	0.313	0.543	1.07	10.0
<i>trans</i> -n-Undecen-(4)	0.188	0.333	0.658	6.17
<i>trans</i> -n-Undecen-(5)	0.168	0.295	0.573	5.37
<i>cis</i> -n-Undecen-(2)	3.15	5.34	9.21	86.3
<i>cis</i> -n-Undecen-(3)	2.11	3.52	6.00	56.2
<i>cis</i> -n-Undecen-(4)	1.44	2.50	4.17	39.1
<i>cis</i> -n-Undecen-(5)	1.30	2.26	3.82	35.8

Man erkennt aus Tab. 3, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Methoxymercurierung der n-Undecene sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Reihe mit der Verschiebung der Doppelbindung zur Molekülmitte hin stetig abfallen. Das z. B. bei der Hydrierung mit Hydrazin oder der Epoxydierung beobachtete Alternieren der Geschwindigkeitskonstanten tritt hier nicht auf. Dadurch unterscheidet sich die Methoxymercurierung deutlich von den bisher untersuchten Olefinreaktionen.

Schließlich stellten wir noch die Methoxymercurate der einzelnen n-Undecen-Isomeren präparativ in reiner Form dar. Das Methoxymercurat des n-Undecens-(1) fiel dabei kristallin an, die übrigen n-Undecene bildeten nur ölige Derivate. In bekannter Weise setzten wir durch Behandeln mit methanolischer Salzsäure die n-Undecene aus den Methoxymercuraten wieder in Freiheit. Die gaschromatographische Untersuchung⁴⁴⁾ der zurückgewonnenen Olefine zeigte, daß bei der Methoxymercurierung und der anschließenden Regeneration der Olefine keine *cis-trans*- oder Doppelbindungs-isomerisierung stattfindet⁴⁵⁾.

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.

⁴⁴⁾ E. BENDEL, M. KERN, R. JANSSEN und G. STEFFAN, *Angew. Chem.* **74**, 905 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 599 [1962].

⁴⁵⁾ Vgl. z. B. auch M. M. KREEVOY, L. L. SCHALEGER und J. C. WARE, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 2433 [1962].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydrierung der n-Undecene mit Hydrazin: Als Hydrierapparat diente ein 100-ccm-Vierhalsspitzkolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und bis zum Boden reichendem Einleitungsrohr mit Gasfritte (alle Teile aus Pyrex-Glas!). Der Kolben wurde in einem Thermostaten auf der gewünschten Temperatur gehalten. In das Gemisch von 7.3 g (145 mMol) *Hydrazinmonohydrat*, 60 ccm absol. Äthanol und 3.8 g (63 mMol, 4 ccm) Eisessig wurde unter Rühren ein Sauerstoffstrom von 60 ccm/Min. (Mikro-Rotameter) geleitet. Etwa 30 Sek. nach Beginn der Sauerstoff-Zufuhr fügte man ein Gemisch von 1.4 g (11 mMol) n-Nonen-(1) und 3.6 g (23 mMol) des *n-Undecens* hinzu. Nach bestimmten Zeiten wurden 5-ccm-Proben entnommen und schnell in einen 35-ccm-Scheidetrichter in 20–25 ccm 8-proz. Salzsäure eingespritzt. Man extrahierte die Kohlenwasserstoffe mit 3 ccm n-Pentan und wusch die Pentanlösung mit 5 ccm Wasser und 5 ccm 6-proz. Natriumcarbonatlösung. Nach Trocknen mit einem Körnchen CaCl_2 wurde sie gaschromatographisch mit Hilfe einer Oxydipropionitril-Kolonne analysiert.

Epoxydierung der n-Undecene mit Benzopersäure: 0.1 m Lösungen der einzelnen n-Undecene und eine 0.11 m Lösung der Benzopersäure in CCl_4 wurden im Thermostaten auf die gewählte Temperatur gebracht. Je 50 ccm der temperierten *n-Undecen-Lösung* und der *Benzopersäure-Lösung* wurden zusammengegeben und gut durchgemischt. Nach bestimmten Zeiten entnahm man 10-ccm-Proben und gab sie in 25 ccm mit 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure angesäuertes 0.1 n KJ. Die Kaliumjodidlösung enthielt Ammoniummolybdat als Katalysator für die jodometrische Bestimmung der nichtumgesetzten Benzopersäure (Rücktitration mit $n/20 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Parallel zu jeder Versuchsreihe wurden Blindversuche durchgeführt, um evtl. Aktivitätsverluste der Benzopersäure feststellen und berücksichtigen zu können.

Methoxymercurierung der n-Undecene: In einem dunklen Reaktionsgefäß wurden unter Argon 50 ccm der temperierten 0.1 m methanol. *n-Undecen-Lösung* (Thermostat) mit 50 ccm einer ebenfalls auf die Reaktionstemperatur gebrachten 0.1 m methanol. *Quecksilber(II)-acetat-Lösung* vereinigt. Nach bestimmten Zeiten wurden 10-ccm-Proben entnommen und in einen mit Argon gefüllten 100-ccm-Scheidetrichter, in dem sich 30 ccm Wasser und 20 ccm Chloroform befanden, pipettiert. Intensives Durchschütteln unterbrach die Reaktion. Das nichtumgesetzte n-Undecen und der Quecksilbersalz-Komplex wurden vom Chloroform gelöst. Die wäßr. Lösung mit dem nichtumgesetzten Quecksilber(II)-acetat extrahierte man noch 3mal mit 10 ccm Chloroform, säuerte hierauf mit 10 ccm 10-proz. Salpetersäure an und titrierte in Gegenwart von 1–2 ccm 5-proz. Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indikator mit 0.05 n NH_4SCN . n-Undecen-(1) und *cis*-n-Undecen-(2) wurden in Gegenwart von 10 g/l (106 mMol/l) Kaliumacetat umgesetzt.