

TITLE PAGE

VII. Papers on hydrocarbons by Dr. J. Sponner and associates.

1. Synthesen der Olefine.
Synthesis of Olefines.

Frame Nos. 202 - 244

Justizminister

Arbeitgeber: Dr. in. habil. ...
Dr. in. ...
Dr. in. ...

Synthese der Olefine

Bei mehreren synth. Vorstufen oder wir uns freisondere mit einer detailierenderen, wohlbeifragten Stoffklasse ab.

Allyl-
Cinnethyl.

1. Kondensieren (Brennen) speziell die im Folgenden kurz definierten Synthesen (zusammenstellen) der Körper (Ester, Alkohole):

1. Dehydratisierung von Alkoholen: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bei geheizter Ferrumchloride mit wassererziehenden sauren (z. B. Phosphorsäure, Salzsäure, SnCl_4 , P_2O_5 , CrO_3 , SnCl_2 u. a.) oder mit Leuchtgas, Destillation mit Katalysatoren (wie ZnBr_2 , TiCl_4 , VCl_5) oder durch Verleiten durch Säure (z. B. H_2SO_4).

2. Erhitzen der Ätherester (z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$)

3. Stereotypen von Fettsäure-alkylestern.
4. Eliminierung von HBr aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ durch Erhitzen von Paraffinen durch Erhitzen mit alkalischen Stoffen oder HCl , aber mit auch durch Erhitzen der $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ Erhitze Kontaktsubstanzen wie Al_2O_3 oder Zn verteilte Metalle, wie Fe , Co , Ni u. s.

5. Benzolierung von Alkoholen (z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) durch Erhitzen mit Zn oder Al .

6. Thermischer Zerfall von quartären Amolsalzen.
• Einwirkung von saurem Alkali (Alkohole) auf einfach ungesättigte Alkylaldehyde nach Hoffmann.

7. Invisken von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ auf Zn in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

8. Partielle Hydrierung von Acetylen (Ethenen).
Die unterschiedenen Verschiedenen Methoden mittels der katalytischen Reagenzien, führen die Synthesen (1) - bei allen Methoden - zu den endständigen natürlich - immer zu einer Vorstufe der trans-Isomeren in wechselnder Form. Die folgenden Angaben sind nur in der partiellen Hydrierung von Acetylen - zum ersten Male beschrieben von van Rossum¹ - die nicht korrekte Ansicht, je nach den Versuchsbedingungen werden zu einer mit einer trans-Isomeren zu gelangen. Es ist ein C_2H_4 - Isomeres, nämlich, das die nach dem C_2H_4 dargestellt (alkylacetylene durch katalytische, selektive Hydrierung mit Fe^{2+} (Katalysator) C_2H_4 - cis-olefine) oder, können bei Reaktion der alkylacetylene mittels Natrium in C_2H_4 - Isomeren (trans-Isomere) entstehen.

Auswahl der Synthesen und Kritik

Für die gestellte Aufgabe wurden von diesen reagenten le-
 fensynthesen von Vorarbeiten dieser Art abgesehen, die zu ge-
 nau definierten Verbindungen führen. Es ist z. B. die bei der
 Dehydratisierung von sekundären Alkoholen schon theoretisch
 eine Ausbildung der Doppelbindung in zwei Isomeren möglich.
 Auf die Tatsache, daß bei Synthesen, die bei höheren
 Temperatur und bei katalytischen arbeiten, keine einheitlichen le-
 fine entstehen, wurde von vielen Forschern, wie z. B. von Rosen³,
 Singer und Schold¹¹ usw., wieder hingewiesen. Bei der
 Kochen einer ungesättigten Verbindung mit alkoholischer Kaliläu-
 ge verschiebt die Doppelbindung (Vander¹⁰, Fischer u. Glie¹,
 Pfeiler und Jenke¹²) an bestimmten Stellen¹³, was insondere
 bei der 1-Olefine zur Isomerisierung führt. Es erklärt sich
 leicht daraus, daß die 1-Olefine amorpher sind, also flüchtiger,
 sind, als alle anderen Isomere, die sich bei dieser Reaktion
 bilden¹⁴.

Daher müssen die vielen referierten physikalischen Daten, besonders,
 wenn sie aus älteren Arbeiten stammen, mit Kritik aufgenommen wer-
 den, denn viele Forscher ermittelten die Werte verunreinigter Pro-
 ben ein Isomergemisch, wie sich heute leicht mit Hilfe der Spektro-
 analyse nachweisen läßt.

Angewandte Synthesen

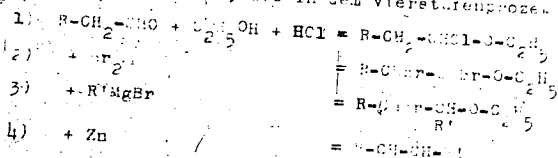
auch die Temperaturverhältnisse bei der Synthese von Bedeutung
 sind, konnten für die Darstellung dieser Olefine nur die Methode
 angewandt werden, die bei tieferer Temperatur stattfinden und
 die Abwesenheit anderer isomerisierender Einflüsse einen übersicht-
 lichen Reaktionsverlauf erkennen lassen.

nach Tiefenau

Für Synthese definierter Olefine eignet sich besonders die Me-
 thode von Tiefenau¹⁵, der die Reaktion $C_2H_5OH + HCl \rightarrow C_2H_5Cl + H_2O$
 erstmalig auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe angewen-
 dete. Barbier und Frignard¹⁶ und später de Essler¹⁷ stellten
 damit aliphatische Kohlenwasserstoffe dar. Offenbar leiteten
 sie von Braun u. Mitarbeiter¹⁸, die in allgemeiner Anwendung eine
 Reihe cyclischer und acyclischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Deri-
 vate stellten. Brooks und Humphrey¹⁹ bezeichnen diese Methode als be-
 sonders geeignet zur Synthese reiner Olefine, Barrow²⁰ und In-
 gram²¹ haben sie später noch weiter entwickelt.
 Bei der Anwendung von Allylbromid erhält man Olefine, die sich

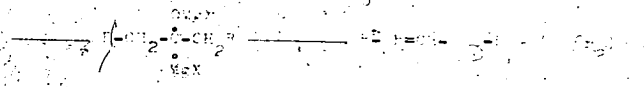
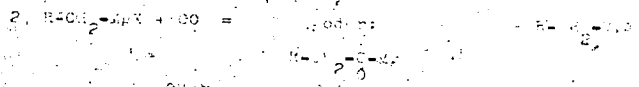
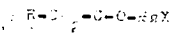
lung höherer Homologen des Allylradikals - z.B. Propylradikal - mit Alkylmagnesiumhalogeniden als reaktive Isomere (1-fine, 1a 4- von-2-uten (= Isopropylradikal) ähnlich dem Allylradikal mit dem isomeren 2- von-1- von-2-uten in Verbindung steht, ist außer dem 2-Olefin auch für isomere 1- von-1-Olefin zu erklären. Bäckström (22) studierte eingehend diese Isomeren und konnte sich daraus überzeugend für die Existenz des Allylradikals, die Mechanik der Allylverbindungen (23) an Hand seiner Modellquantenmechanisch durchführen im Grundzustand; zitiert in der Zusammenfassung hier, nämlich der isomeren 1- von-1- von-2-uten (1-fine) reagierenden Allylkations.

nach Bäckström (24) in der vorliegenden Arbeit besonders verwendete Methode reinster Olefine liefert die oben beschriebene Methode von R. O. Colman und Mitarbeiter (24), wie in dem Vierstufenprozess abläuft:



Wie gestattet in besonderem Maße auch die Synthese der verzweigten Olefine und derjenigen Isomeren, bei denen die Doppelbindung weiter innen im Molekül liegt. In der Literatur ist es bisher noch nicht gelungen, die Synthese klar erkennen. Der einzige Bericht liegt hier nur in der bei manchen Stufen schlecht auffallender Nebenprodukte, nämlich Verharzung und Polymerisation, nicht immer vermeidbar lassen. Diese entstehenden Nebenprodukte können keine Isomeren Olefine und lassen sich gut abtrennen.

nach Fischer und Stoffers (25) speziell zur Darstellung des mittelmolekularen Olefins wurde eine Methode von Fischer und Stoffers (25) angewandt. Diese Autoren haben auf Alkylmagnesiumhalogenide, Sauerstoff unter Druck einwirken, wobei unter Verbrauch von 1 Mol CO pro zwei Mol Metallorganische Verbindung direkt ein Olefin mit einer zweifachen Anzahl C-Atome entsteht. Der Gang der Synthese ist kurz folgender:



Die Isomerisierung trotz höherer Energiebarriere wird als ausgeschlossen, weil ja das Mittelprodukt, das sich bei dieser Energieform bildet, also stabilste, ist.

Asinger u. Weckold

zur die spezielle Darstellung des Mittelproduktes (Entadecan-26) wird weiter unten noch einzugehen.

Arbeitsbericht

Ursprungsmaterialien

Die grundlegendste Voraussetzung aller synthetischen reinster Produkte ist die Verwendung zur reinster Ausgangsstoffe. Nur unter diesen Bedingungen läßt sich am dargestellten Endprodukt entscheiden, ob es bei der Synthese keine Isomerisierungsprodukte enthalten wären.

Prüfung auf Reinheit

Über wurden alle hergestellten Ursubstanzprodukte, auch wenn sie als "reinst" bezeichnet waren, mit der Brechzahlindex des stärksten jüngsten Brillensteinen verglichen wurde, um das eine das empfindlichsten Kriterien des Reinheitsgrades darstellt, festgestellt.

Reinigung

Bestanden, trotzdem noch weitaus von Reinheit, so wurde die Produkte mittels einer gut wirkenden fraktionierkolonne auf rasche, konstante Brechung destilliert.

Kritik

Freilich hätte nur eine Substanzanalyse als letzte Voraussetzung treffen können, ob es sich auch wirklich um reinste Ausgangsstoffe gehandelt hatte. Mangels dieser Möglichkeit mußten sie, in der Literatur angegebenen physikalischen Daten, verglichen mit kritischen betrachteten eigenen Ergebnissen, als ausreichend für die Reapaktionierung des Reinheitsgrades angesehen werden. In eventuell schon vorhandenem, höheres Endprodukt läßt also durchaus keinen schluß auf Isomerisierung während der Synthese zu.

Zwischenprodukte

erhalten... an den erhaltenen... ber wurden diese... falls, wenn diese... rein, fraktioniert... luh der... (den.)... farte, wurde diese... notwendig erachtet.

Zusatz
der Kohpro-
dukte

bevor... Monolefin, wie die... Reaktionspartnern... wasserfreie... sich in jedem... zoren - wurde... te, zutreffende... destilliert und... Bestimmung der... geschwindigkeit... -schleife stellen... stitut laufende... absolut reines... wurde ferner... dungen durchfuhrte... dem Institut... einflusslos.

Fraktionier-
kolonnen

zur letzten... baut mit 75, 50 und 150 cm... und Silberblech... ke und Nitare... kolonne zu 15... cm lange Kolonne... rden rechnen kann.

Um das... up (= die... die ungewandbare... zu halten, ist die... lin (bei... w... nicht unter 2... notwendig...)

Das fraktionierte Leffin et al. (Friedländer) 2. fraktioniert
grad zeigte, wurde ein zweites und ein drittes Mal durch eine
Kolonne destilliert; dabei zeigte es sich aber, daß es nicht
eine Destillation mit Vorfraktionierung war, sondern eine
bis 1:1000 in der Schütte, da durch die Kolonne die zu und die des
fraktionierten Leffin wurde.

Kritik

Hierher veränderte sich die Kolonne von Friedländer et al.
von Goldwasser und Taylor²⁸ in dem Sinne, daß die einzelnen Fraktionen
abgetrennt wurden. Diese Verfasser trugte die Kolonne, die
falls 15 cm hohen Kolonne die einzelnen Fraktionen abgetrennt
werden. Dieser Kristallisationsprozess (Temperaturerhöhung) ist
Arbeit; die Kolonne wurde mit einer kleinen Kolonne (10 cm) er-
scheit. Dabei zählte 15 - die Kolonne, die die einzelnen Fraktionen
und Rose³¹ berechnete für die Kolonne, die die einzelnen Fraktionen
der Kolonne die Mindestzahl von 15 theoretischen Stufen. In die-
sem Falle ist die Kolonne, die die einzelnen Fraktionen abgetrennt
eine entsteht, war die Kolonne, die die einzelnen Fraktionen abgetrennt
nen in diesem Falle ausreichend. Andererseits war es aber noch un-
möglich, die trans- und cis-Isomere voneinander zu trennen, es konnte
Abhängigkeit eine Abhängigkeit der einzelnen Fraktionen abgetrennt
in einzelnen Fraktionen erzielt werden.

Ungewöhnliche materielle Eigenschaften

d. Tiffeneau
Reaktion

dieser Stelle soll auf die für die einzelnen Fraktionen abgetrennt
lichen Eigenschaften und Eigenschaften der einzelnen Fraktionen
werden.

Allylbromid

Das für die Darstellung der 1-Olefine erforderliche Allylbromid
war ein Handelsprodukt großer Reinheit, das, wie alle anderen zur
Reaktion kommenden Bromide und Chloride, über Calciumchlorid ge-
trocknet worden war.

Propylbromid

Bei Verwendung eines Propylbromids der Allylpropyl-Ämylether Propyl-
bromid, kommt man leicht zu 2-Olefinen. Es läßt sich einfach ab-
weicht³² in einer Probe aus Studien an Propylacetatessigsäure
darstellen. Infolge Allylbromierung entsteht aber tatsächlich eben
4-Propen-2-buten auch das isomere 3-Propen-1-buten. Durch vorsichtige
Fraktionierung im Vakuum lassen sich die Isomeren, die nach Menge
und Anstein³³ einen Siedepunktunterschied von 20,5° besitzen, zwar
für ~~einige~~ trennen, nach kürzerer Zeit stellt sich aber wieder

Reichgewicht ein. Man bekommt also oben besagtes, das Äthyl-
 verbundene /-...
 2-Methyl-1-olefine als Ausgangspunkt, leicht weiter zu gehen
 reinen 1-...
 diesen Gründen...
 werden, welche sowohl...
 der beiden reisen...
 nicht gebracht, so entsteht ca. 9%...
 2-Methyl-1-olefin. Man kann Variation...
 das Endprodukt...
 Crotylchlorid mit...
 ca. 8%...
 was nur die Bromide...
 die Synthese von 2-Methyl-1-olefinen mit 2-Halogen-2-methyl-1-pro-
 pen verspricht bessere Erfolge als die...
 Methallylchlorid sollte auch...
 in eine Mischung von Brom und...
 Brom-2-methyl-propen³⁴ dargestellt...
 amalgamierter Zink und Methanal in...
 über Methallylchlorid als...
 von 1-...
 burg freundlicherweise...
 -30...
 in der...
 zwei...
 wobei...
 $n_D^{20} = 1,421$...
 bei der...
 -propen, das im...
 träge ist und bei der...
 renge Chlor im...
 Gegensatz zu den...
 (bekanntlich lassen sich...
 den...
 nen zur...
 $n_D^{20} = 1,420 - 1,422$...
 verhältnismäßig große...
 105° ließ sich durch...
 erklären, daher wurde dies mit den...

Methallyl-
 chlorid

an die Lieferfirma erichtet. ...
lationsrichtungen ...
ferte Produkt ...
peroxyde ...
methallylchlorid ...
zuefuehrt wird, hervor ...

Das methallylchlorid ist ...
chlorid ...
chloride sind ...
schenden ...
welche ...
methallylchlorid ...
methallylchlorid ...
stark ...
aber doch ...
zuigte, ...
den konnte.

Alkylchloride

Die zur Synthese ...
chloride ...
destillierten Alkylhalogeniden ...
synthetisierten Halogeniden ...
nach ...
in ...
zu ...

Herstellung v. Chloriden

Bei ...
auf die ...
in ...
Glasautklopp ...
oder ...
richt ...
spannt ...
korrodierende ...
nach ...
Chlorwasserstoff ...
Mittel, ...
schlechte ...

-boten Morris und Taylor⁴¹⁾ hervorzuheben, an die man, bei i-
 -kohol und des Zinkchlorids unter Anwesenheit von Wasser, sich die
 -ausbeuten durchwegs sehr schlecht, und dass diese Reaktion nicht
 -Zinkchlorid nicht wasserentziehend, sondern katalytisch die
 -C-O-Bindung in der Regel in Gegenwart von Wasser, die wasserfreie
 -klart dies nicht sein, sondern eher das Gegenteil zu sein. In
 -rid und Alkohol, die bei der Veresterung wesentlich einwirkend
 -sient, als der reine Alkohol. Morris und Taylor⁴¹⁾ haben
 -das speziell nicht inleiten von Wasser, sondern dass man
 -Zinkchlorid, -hydroxyester und wasserfreie Alkohole, die
 -ter Bildung wasserfreier Ester, nicht durch Wasser, sondern
 -personön aus dem wasserfreien Alkohol wieder wasserentziehend.
 -insoluble und wurden in einer Reihe von Versuchen in Gegenwart von
 -Thionylchlorid, Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkchlorid, Zink-
 -tidiere Alkohole, mit unipolarer und unipolarer Lösung, die
 -fenahme eines Katalysators, wie z. B. Zinkchlorid, Zinkacetat,
 -Alkohol, Methyläthylcarbinol, Methyläthylcarbinol, Methyl-
 -complexverbindung, die durch Wasser, die durch Wasser und
 -unter C₂-Methyläthylcarbinol, Methyläthylcarbinol, Methyläthyl-
 -rin zerfällt. In diesem Fall ist die Reaktion, die durch
 -durch veranlassen, Versuche mit primären sekundären Alkoholen, die
 -te us unten, i-Butylalkohol dagegen sekundäre, die bei einem
 -früher angegebenen Methode ohne Wasser, oder durch Zinkchlorid
 -rid direkt auf dem reinen Alkohol abwickelt und die Reaktion
 -durch einen C₂-Methyläthylcarbinol, Methyläthylcarbinol, Methyläthyl-
 -bekanntlich ist das Reaktionsvermögen der primären Alkohole, weil
 -es tritt also ohne Wasser abwickelnde Reaktion, die durch
 -teil Thionylchlorid von Wasser zerlegt wird, und die Reaktion
 -ten Methoden wasserfreie Alkohole, die durch Wasser, die durch
 -meister sollen die Herstellung der wasserfreien Alkohole, die
 -Kaliumperoxid vorgezogen, da durch Wasser von Alkohol, die
 -nützige Verluste abtreten, bei diesen Reaktion treten, wenn die
 -re und z. B. keine isomeren Nebenprodukte auf.
 -Hier muss aber noch erwähnt werden, dass bei n-Propylchlorid
 -und i-Butylchlorid⁴⁶⁾, aber auch bei n-Propylchlorid, n-Propyl-
 -ziden⁴⁷⁾ unermolekulare Isomerisation unter Anwendung des Kohlen-
 -stoffgerüstes beobachtet wurde. Letzter tritt dieses Reaktions
 -bei J. H. E. ein, am leichtesten, wenn man es unmittelbar, in der
 -chloriden, so wurde z. B. bei i-Butylchlorid keine Isomerisation
 -achtet⁴⁸⁾, daher musste und konnte nur bei i-Butylchlorid die
 -rid hergestellt werden.

Kettenverlängerung

man einen Alkohol anes nomenale, welche W. habe sich auf zu synthetisieren, da jeder sich auf diese aldehydische Mitternare (1) (2) oder auch auf die 2. oder 3. Stufe, die man reinste erhalten für die 1. Stufe, welche für die Kettenverlängerung wurde eine von "gelber" Farbe, die Methode modifiziert, die monomere Normaldehyds, der auf 100 mgm Acetylchlorid abgemessen, verendet, und nach 10 min. nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches, Normaldehyds, der aus der Reaktionsmischung nach 10 min. entzogen wird, trocken mit Stoff zu Hilfe, das sich durch ein bis zwei zweckmäßige weitere.

Die Differezielle Reaktion

Bei der eigentlichen ... f. e. n. e. a. u. wurden noch eine ... zu führte z. B. von ... Abkühlung ... im Falle ... Bromid ... Punkte ... bromäther ... benprodukte ... stehen ... Zentralplattreforte ... so die ... cis-Isomere ... Acetylenen ... das Verhältnis cis : trans ... die Kristallisation ... nur um die Vermeidung einer ... -sensibilisiert durch ultraviolette ... einer Privatmitteilung von ... Isomeren sehr stabil ... aber, daß die ... genau untersucht werden ... die ... 350°, hat ... he vorgerufen werden.

Bei Synthesen mit Methylchlorid ... das ... durch das wasserfreie ... verunreinigt war, was einer ...

wird, das ein Bild zeigt, ist die...
 von...
 Bromid...
 stimmung...
 lunge...
 G...
 M...

Ausgangsml.
 f. d. coord-
 Reaktion

In...
 bed...
 dar...
 r...
 hier...
 ist...
 zone...
 -...
 den...
 eines...
 nere...
 dung...
 wä...
 chlorid...
 noch...
 aus...
 put...
 gro...
 z...
 ox...
 er...
 ver...
 in...

Äthanol

er zur...
 ver...
 in...

nicht verändert werden.

Boord-Vier-
stufenprozess

Die Lebertrüben sind der 1. Stufe zu entwässern.

Es erfolgt nun in einer feinsiebigen Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers. Der Rest der Lebertrüben wird als Nebenprodukt verwertet.

1. Stufe

Die gute Qualität der Lebertrüben garantiert die Qualität des Produktes. Bei der 1. Stufe wird die Lebertrübe durch die Abpressung des überschüssigen Wassers von Wasser befreit. Die Lebertrübe wird nun in einer Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers auf einen Wassergehalt von ca. 10% gebracht. Die Lebertrübe wird nun durch die Abpressung des überschüssigen Wassers von Wasser befreit. Die Lebertrübe wird nun in einer Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers auf einen Wassergehalt von ca. 10% gebracht. Die Lebertrübe wird nun durch die Abpressung des überschüssigen Wassers von Wasser befreit. Die Lebertrübe wird nun in einer Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers auf einen Wassergehalt von ca. 10% gebracht.

Die Lebertrübe stellt ein leicht abweisendes Pulver dar, das in der Aufbewahrung feucht und stickig wird. Die Abpressung des überschüssigen Wassers durch die Siebdruckmaschine ist entsprechend abgeändert worden, um den Wassergehalt von ca. 10% zu erreichen. Die Lebertrübe wird nun durch die Abpressung des überschüssigen Wassers von Wasser befreit. Die Lebertrübe wird nun in einer Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers auf einen Wassergehalt von ca. 10% gebracht.

2. Stufe

Die Kopplung von Diäthylnitrit mit Ethylnitrat erfolgt unter Anwendung von Diäthylnitrit unter 20°C. Die Diäthylnitrit wird durch die Abpressung des überschüssigen Wassers von Wasser befreit. Die Diäthylnitrit wird nun in einer Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers auf einen Wassergehalt von ca. 10% gebracht. Die Diäthylnitrit wird nun durch die Abpressung des überschüssigen Wassers von Wasser befreit. Die Diäthylnitrit wird nun in einer Siebdruckmaschine durch die Abpressung des überschüssigen Wassers auf einen Wassergehalt von ca. 10% gebracht.

4. Figure

Bei der Ableitung der Formeln für die Ableitung der ...
Abzahlkoeffizienten ...
Leitungsbeziehungen ...
portionswert ...
den bei Herrn ...
ratur, wobei ...
wenden kann.

Regel für die Auswertung

Die Ableitungen ...
sogleicher ...
nach der ...
zweiter ...

Die speziellen ...

Die ...

Über die ...
zeigt ein ...
schen ...
raße ...
einzelner ...

Das erste ...
len ...
es sich ...
handelte, ...
den ...

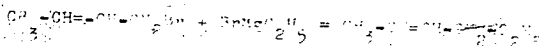
60
nachweis ...
che ...
Bilphoid ...
mit ...

langsam ...
meren ...
wurde ...
durch ...
tusa ...
reihe ...

62) ...
nen ...

Grund ...

2-Hexen



Bei diesem Hexen verhielt sich die Reaktion mit dem Bromwasserstoff-Produkte nicht wie bei den anderen Olefinen, sondern der entstandenen Allylschwefelwasserstoff, besonders erleichtert durch den Zusatz von Zn²⁺, das in erster Linie die umgehende 1-Addition bewirkt, das zweite aber erst nach dem wesentlichen niedrigeren Grad der Polymerisation.

Die die Polymerisationskurve des Hexens zeigt, dass die Polymerisation sich nicht in einer einzigen Phase abspielt, sondern in zwei Phasen abläuft. Die Polymerisationskurve feststellen, was die Polymerisationskurve in zwei Teilen ohne aufzufallen, was die Polymerisation niedrigeren Grades ermöglicht.

I) $K_p = 0.02 = 16.11 (\pm 0.02)$

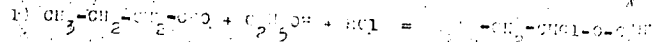
$n_D^{20} = 1.4911$ $n_D^{20} = 1.4748$

$MR_D = 78.9$ (Rechn. 78.11)

II) $K_p = 0.04 = 12.11 (\pm 0.02)$

$n_D^{20} = 1.4947$ $n_D^{20} = 1.4702$

$MR_D = 27.59$ (Rechn. 28.44)



Bei diesem Hexen gibt es eine etwas bemerkenswerte Reaktion, die sich stellt an, indem er sich in der Polymerisation einer Verbindung von n-Butylaldehyd und Methylalkohol mit Hilfe von Zn²⁺ und Bromwasserstoff. (Eine dritte Darstellung der Möglichkeit, dass die direkten Hauptfragen von Brom zu den ungesättigten Gruppen, wie sie bei Lauer und Linde⁶⁵) beschrieben sind, existiert.

Für hier nach der üblichen Methode dargestellte Allyl-Äther ist verhältnismäßig stabil, eine Polymerisation konnte erst nach längerem stehen beobachtet werden.

Nach Angaben von Campbell und Bay⁶⁴) liegt das zu untersuchende cis- und trans-2-Hexen ca. 0,6°C auseinander. Die Polymerisation erfolgt in folgenden beiden Teilfraktionen 1. und 2.:

$$1) \quad n_D^{20} = 1.413 - 0.0001 \quad (+ 0.001^\circ)$$

$$n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 0.413$$

$$MP_1 = 29.5^\circ$$

4-Methyl-1-penten

$$1) \quad n_D^{20} = 1.413 + 0.0001 \quad \quad \quad = 1.413 \quad 1-2$$

$$2) \quad n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 1.413$$

$$3) \quad n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 1.413$$

$$4) \quad n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 1.413$$

Das 1-Penten-1-ol (C₅H₁₀O) wird durch Oxidation des 1-Pentens, welches farblos ist, durch Erhitzen mit Chromsäure, als weißer Niederschlag vor weiterer Oxidation destilliert wurde.

$$Kp_{76.0} = 54.4 - 0.0001 \quad (+ 0.001^\circ)$$

$$n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 0.413$$

$$MP_1 = 29.5^\circ$$

4-Methyl-2-penten

$$1) \quad n_D^{20} = 1.413 + 0.0001 \quad \quad \quad = 1.413 \quad 1-2$$

$$2) \quad n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 1.413$$

$$3) \quad n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 1.413$$

$$4) \quad n_D^{20} = 1.413 \quad \quad \quad = 1.413$$

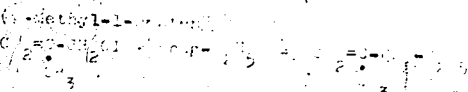
Der Chloroform-Nachweis ist durch Erhitzen des Vorproduktes, welches durch Oxidation des 1-Pentens und schmelztes, vorsichtiges Erhitzen mit Chromsäure, als weißer Niederschlag vor weiterer Oxidation destilliert wurde, erhalten wurde, durch Erhitzen mit Chromsäure, als weißer Niederschlag vor weiterer Oxidation destilliert wurde, durch Erhitzen mit Chromsäure, als weißer Niederschlag vor weiterer Oxidation destilliert wurde.

Dur Chloroform-yl-Äthyl-...
 sprechende...
 diesen...
 allen...
 beobachtet...
 also...
 die...
 durch...
 diese...

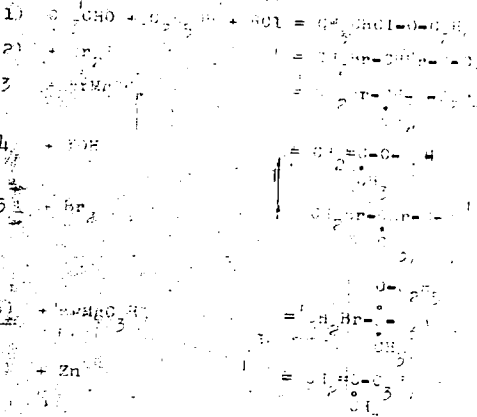
... zum 4-Äthyl-...
 ...
 ...
 ...
 ...

$n_D^{20} = 1.3901$
 $n_D^{25} = 1.3841$
 $n_D^{30} = 1.3781$
 $n_D^{35} = 1.3721$
 $n_D^{40} = 1.3661$
 $n_D^{45} = 1.3601$
 $n_D^{50} = 1.3541$
 $n_D^{55} = 1.3481$
 $n_D^{60} = 1.3421$
 $n_D^{65} = 1.3361$
 $n_D^{70} = 1.3301$
 $n_D^{75} = 1.3241$
 $n_D^{80} = 1.3181$
 $n_D^{85} = 1.3121$
 $n_D^{90} = 1.3061$
 $n_D^{95} = 1.3001$
 $n_D^{100} = 1.2941$

4-Äthyl-
 4-penten



Eine Synthese nach...
 ferprozesses sehr unökonomisch und ergibt schlechte Ausbeuten; sie
 sei aber kurz angeführt:



Die Synthese mit...
 Ausbeute zum...
 gewünschten...
 zu vermeiden...

verin, ein Interessat an Methallylchlorid gekoppelt. Die noch getate die end. Ullige, destillation durch, die colonne sehen an Vorlauf, am siedepunkteverlauf und der absoluten konstant der rechner der hauptfraktion, da die synthese ein produkt von hoher reinheit lieferte.

$Kp_{760} = 61.99 - 62.92 (\pm 0.321)^{\circ}$
 $n_D^{20} = 1.3920 \quad d_4^{20} = 0.695$
 $MR_D = 29.17$ (berechn. 29.44)

3-Methyl-1-penten

Dies bei der synthese des 2-hexens aus propylbromid und ethylmagnesiumbromid in 1,2-dichloräthylchloroform als tetraden 3-methyl-1-penten war nur eine destillation wegen der immer auftretenden dampfungsverluste zuwendig.

N o n e n e

Über Synthesen und Eigenschaften von Nonenen liegt weit weniger Literatur als bei den Hexenen vor. Soweit aus den Arbeiten von Soday und Boord⁶⁾ hervorgeht, wurden nach der Perkinmethode nur Olefine als einschließl. zu den Heptenen dargestellt. Synthesen von Oktenen und höhern olefinischen Kohlenwasserstoffen nach dieser Methode werden auch, soweit bekannt, in späteren Jahren nicht berichtet. Aber sollte grundsätzlich der Versuch einer solchen Synthese erstmalig am 1-Nonen durchgeführt werden.

1-Nonen

- 1) $CH_3CHO + C_2H_5OH + HCl = CH_3-CH(OH)-C_2H_5$
- 2) $+ Br_2 = CH_3-CH(Br)-C_2H_5$
- 3) $+ EtMgBr, H_{15} = CH_3-CH(Et)-C_2H_5$
- 4) $+ Zn = CH_3-CH=C_2H_5$

Stufe 1 + 2 Die ersten beiden Stufen sind die gleichen wie beim 1-Hexen. Die Kopplung verläuft glatt, wenn man analog den früher gemachten Versuchen mit einem Überschuß an Grignardreagenz und guter Kühlung arbeitet.

Stufe 3 Der 2-Bromäther muß wegen seines hohen Kochpunktes (ca. 250°) im Pumpenvakuum bei 10 mm destilliert werden, da sonst Zersetzung eintritt. Er läßt sich so leicht ein stabiles, farbloses Produkt erhalten.

Stufe 4

Die Zerlegung des Bromäthers musste ebenfalls modifiziert werden, da das Olefin bei einem K_p von ca. 145° sich nicht laßend abdestillieren läßt. Mangels über siedender Alkohole musste auch hier Äthylalkohol als Medium dienen. Der Bromäther wurde also nach dem gleichen Verfahren wie bei der letzten Zersetzung wie sich ergab, recht die Abtrennung des Olefins am leichtesten vor sich, wenn man das Alkohol-Olefin-Gemisch abdekantiert, den Rückstand abbrüht, mit Wasser wäscht, und gerade so viel verdünnte Essigsäure zusetzt, bis das flockige als milchige Zerklarung sich einstellt. Die Aufnahme des Olefins mit Äther gelang nicht gewährt, da der nachherige Identifizieren des Äthers und Alkohols Schwierigkeiten bereitet. Auch ein Versuch, den Äther-Alkohol-Alkohol-Gemisch abdestillieren, scheiterte, da die Verluste zu hoch waren.

Destillation

Die fraktionierte Destillation über Natrium durchzuführen, ist zu vermeiden, da das Natrium bei diesen Temperaturen schmilzt und Stößen verursacht, worunter eine saure Fraktionierung leidet. Mangels eines geeigneten, wirkenden Vakuumreizers wurde das Natrium bei normalem Druck destilliert, was sich allgemein bei diesen Olefinen ohne beobachtete Polymerisierung durchführen läßt.

Könnte das Natrium zum Erstarren gebracht werden, so würden bei der Destillation nur diejenigen Fraktionen vereinzelt, die die höchsten, gleichen Erstarrungspunkte besaßen.

Kritik

Für ein unserem Institut aus Äthylbromid und n-hexylmagnesi bromid synthetisiertes 1-Konon⁶⁹ zeigte die gleiche Rechnung, wie das hier nach Cord dargestellte, sich liegt der Erstarrungspunkt um 16° höher, als bei dem von Schmidt und Viterb.⁷⁰ dargestellten 1-Konon. Da es sich demnach um ein reines Produkt handelt, sind die von diesen Verfassern berichteten Daten zu korrigieren.

$$K_p_{60} = 146,32 - 146,40 (\pm 0,05^\circ)$$

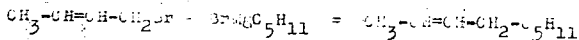
$$E = - 22^\circ$$

$$n_D^{20} = 1,4156$$

$$D_4^{20} = 0,72977$$

$$MR_D = 43,34 \text{ (berechn. 43,3)}$$

2-Nonen



Infolge Allylumlagerung entsteht neben 2-Nonen auch 3-Methyl-1-okten, das im Vorlauf leicht abgetrennt werden konnte.

Auch bei die em Olefin konnte festgestellt werden, das das Verhältnis von 2-Nonen zu 3-Methyl-1-okten ca. 70:30 beträgt.

Die Hauptfraktion enthält das zu erwartende cis- und trans-2-Nonen, die sicherlich bei der relativ großen Kettenlänge nurmehr einen kleinen Kochpunktunterschied haben können.

$Kp_{760} = 149.64 - 149.93 (\pm 0.05)^\circ$

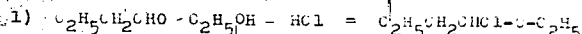
$E = -92$

$n_D^{20} = 1.4200$

$D_4^{20} = 0.7375$

$nR_D = 43.51$ (berechn. 43.4)

3-Nonen



Das cis- und trans-3-Nonen wurde in einer Fraktion mit einem Kochpunktintervall von 0.3° aufgefunden.

$Kp_{760} = 147.45 - 147.75 (\pm 0.05)^\circ$

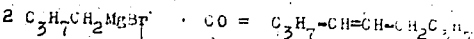
$E = -102^\circ$

$n_D^{20} = 1.4187$

$D_4^{20} = 0.7374$

$nR_D = 43.18$ (berechn. 43.3)

4-Nonen

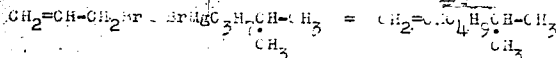


Nach der Bromäthermethode hätte dieses Nonen sowohl aus n-Valeraldehyd, als auch aus n-Capronaldehyd dar gestellt werden können. Ein vorliegender Capronaldehyd erwies sich aber wegen nicht zu entfernender Verunreinigungen durch nicht identifizierbare Aldehyde als vollkommen ungeeignet.

Wegen der zu erwartenden schlechten Ausbeute bei einer Synthese nach Boord (s. Regel S. 13) sollte hier eine von Fischer und Stoffers²⁵⁾ beschriebene neuartige Synthese eingeführt werden. CO läßt sich sowohl durch Verätherung vom Selen-tetracarbonyl (am geeignetsten Nickel-tetracarbonyl) als auch direkt aus der Bome

unter Druck in den Grignard ein führen.
 Die Darstellung von Nickelcarbonat in Form von einem aus frisch
 reduzierten Nickelhydroxyd durch Erhitzen von Kohlendioxid (dar-
 gestellt aus Ameisensäure und Kaliumchlorid) nach einer Vor-
 schrift von Liesenfeld⁽⁷¹⁾ scheiterte ebenfalls bei einer un-
 genügend entsprechenden Menge fein verteilten, reaktionsfähigen
 Nickels - Basillus und Anderson⁽⁷²⁾ erwähnen diese Verfahren nicht -
 als auch an der Abscheidung in einer Amalgam-Zelle (siehe hierzu
 auch Annot und Coll⁽⁷³⁾). Es könnten auch leicht-puren Nickel-
 carbonat durch Abscheidung eines Amalgams hergestellt werden.
 Wegen des hohen Verbrauches an Ameisensäure zu prob.
 Daher wurde die andere Methode ausgewählt und es mußte eine
 CO-Bombe - sollte passeres Gas verwenden - finden, aus der ein ei-
 gene Druckgefäß das Kohlendioxid und der restliche Amalgam,
 welche beide mit der Grignardlösung in Reaktion hervorrufen,
 entfernt werden war. Diese Versuche konnten aber aus technischen
 Gründen nicht mehr in diese Arbeit aufgenommen werden.

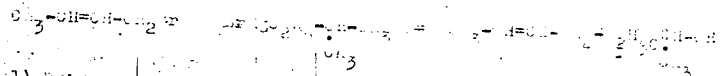
7-Methyl-1-
 okten



Das für die Synthese benötigte 1-Hexylbromid sollte zuerst aus
 1-Amylbromid (aus 1-Amylalkohol) durch Kettenverlängerung mit-
 tels Formaldehyd dargestellt werden. Als Alkohol kam ein 1-Amyl-
 alkohol ("rein, zur Fettbestimmung") zur Verwendung. Er wurde
 aber vermutet und später durch Messung der optischen Aktivität
 bestätigt, daß es sich um einen ungesättigten Alkohol handelte. Auch
 durch schärfste Fraktionierung war es aber nicht möglich den
 unerwünschten, optisch aktiven Amylalkohol vom 1-Amylalkohol
 zu trennen, da sowohl die Siedepunkte, als auch die Brechungen
 sehr nahe beieinander liegen (sicherlich sind die bei uns
 referierten Daten auch nur mit Kritik anzunehmen, da nicht im-
 mer klar daraus hervorgeht, ob es sich um individuelle Körper
 handelt). Auch bei einer Destillation der dargestellten Mischung
 konnte kein besonderer Effekt erzielt werden. Es mußte hier also
 1-Hexylbromid vom 1-Butylchlorid ausgehend über 1-Amylalkohol
 synthetisiert werden. Die Endausbeute war wegen des langen
 Syntheseganges relativ gering.

Kp₇₆₀ = 138.85 - 138.85 (- 0.05)°
 Erstarrt glasig n_D²⁰ = 1.4120 D₄²⁰ = 0.7215
 n_D²⁰ = 43.41 (berechn. 43.3)

7-Methyl-2-okten



1) Reinstes synthetisiertes i-Amylalkohol wurde mit Propylbromid phosphoryliert. Auf die-trunk-7-Methyl-2-okten wurde in einer gemeinsamen Reaktion (Kochpunktinterv. 11-12) aufgefungen.

$$n_D^{20} = 1,42,44 - 1,2,64 (\pm 0,02)$$

E: erstarrt glasig
 $n_D^{20} = 1,4175 \quad D_4^{20} = 0,723$

$$MR_D = 4,53 \text{ (berechn. 4,3)}$$

2) In einer zweiten Synthese wurde unreiner i-Amylalkohol verwendet um festzustellen, wie weit sich die zu erwartende 7-Methyl-2-okten und 6-Methyl-2-okten trennen lassen. Im Siedepunktsverlauf der Kolonnendestillation konnte beobachtet werden, die Hauptfraktion wurde aber trotzdem in 2 Teilen gesammelt, nachdem von einzelnen Teilfraktionen die optische Aktivität untersucht worden war. In dem 1/4 Teil un-reiner Amylalkohol optisch aktiver Amylalkohol enthalten ist, muß auch ein daraus synthetisierter Keton nach optische Aktivität zeigen. Von Reaktion I nach I nimmt die Drehung des polarisier-ten Lichts von $+0,8$ auf $+0,15^\circ$ ab. 6-Methyl-2-okten hat also niedriger Sieden als 7-Methyl-2-okten. (Eine Trennung war demnach nicht möglich.)

I) $n_D^{20} = 1,42,41 - 1,2,59 (\pm 0,05)^\circ$

E: erstarrt glasig
 $n_D^{20} = 1,4164 \quad D_4^{20} = 0,7237$

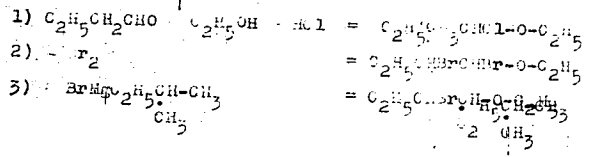
$$MR_D = 4,60 \text{ (berechn. 4,3)}$$

II) $n_D^{20} = 1,42,59 - 1,2,63 (\pm 0,05)$

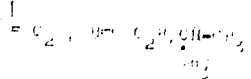
E: erstarrt glasig
 $n_D^{20} = 1,4183 \quad D_4^{20} = 0,7236$

$$MR_D = 4,58 \text{ (berechn. 4,3)}$$

7-Methyl-3-okten



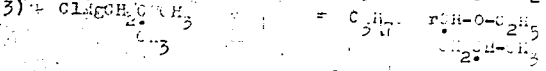
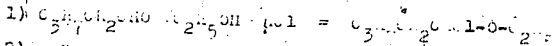
4) Zn



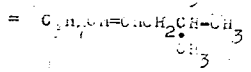
Bei der 3-nom-4-oxo-...-methyl-...-...
normale Druck Versetzen ...

... die drei mittleren Fraktionen von je ...
... durch Destillation ...
... erzielt.

7-Methyl-
4-okten



4) Zn



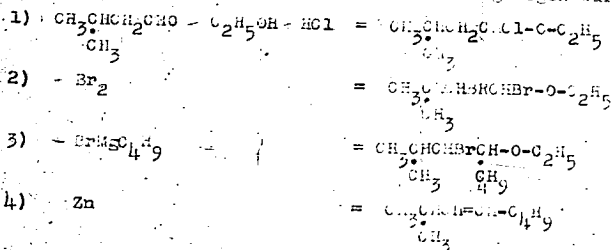
Die Darstellung des n-Valeraldehydes aus synthetischem n-Butyl-
alkohol nach der üblichen Methode ergab hier eine besonders
schlechte Ausbeute. Eventuell hatte hier die katalytische Oxidation
des Alkoholdampfes über Kupfer⁷⁴⁾ oder eine direkte Alde-
hydsynthese aus n-Butylmagnesiumchlorid und 5-Aminoisovaleräthyl-
ester⁷⁵⁾ besser zum Ziele geöhrt. Die Darstellung eines wasser-
freien Aldehyds war besonders schwierig, da beim xx bei der ge-
raden C-Kette eine Isomerisierung ausgeschlossen ist, wurde das
noch wasserhaltige Produkt nach einer Destillation direkt zur
weiteren Synthese verwendet.

Ein verhältnismäßig großer Restillationsrückstand hatte den eigen-
tümlichen, ruchtartigen Geruch des Ester, es war also durch Dis-
proportionierung, in UGw. von Wasser ein Valeriansäurevalerester
entstanden (Carnizzaro'sche Reaktion). In einem sauren
Isovaleraldehyd waren diese Verhältnisse nicht beobachtet wor-
den.

Der Dibromvaler-Äthyläther fiel in der bei Dibromäthern üblichen
Ausbeute als strohgelbes Produkt an. Das in Valeraldehyd/^{HOCH}vorhan-
dene Wasser beeinflußte also die Synthese nicht merkenswert un-
günstig. Der 5-Bromäther konnte nach der Darstellung nicht so-
fort gereinigt und weiterverarbeitet werden, sodaß innerhalb we-
niger Wochen ein stark verharztes Produkt (vgl. frühere Beobach-
tungen) entstanden war, das sich schwer durch Destillation reini-
gen ließ. Aus diesem Grunde waren die am Ende durch Kolonnende-
stillation gewonnenen Fraktionen des Monomers nur sehr gering, so-

daß zur Identifizierung die Ramananalyse zugezogen wurde.

7-Methyl-5-okten



Hierzu wurde ein 1-Valeryldehyd ("Merck, für wissenschaftliche Zwecke") verwendet, der die erforderliche Brechung zeigte. Wie sich später bei einer Untersuchung auf optische Aktivität zeigte, drehte er das polarisierte Licht -1.87° . Daraus geht hervor, daß dieser Aldehyd aus Gährungsamylalkohol gewonnen worden war und neben 1-Valeraldehyd noch 2-Methyl-1-butylaldehyd mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom enthält. (Die physikalischen Daten liegen also bei beiden Aldehyden auch sehr nahe beieinander und eine Trennung ist so unmöglich.)

Desaus der fraktionierten Destillation resultierende Nonen, welches ein Gemisch von 7-Methyl-5-okten und 6-Methyl-5-okten darstellt, zeigt keine optische Aktivität mehr, was aus dem Verschwinden des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, an dem sich eine Doppelbindung ausbildet, folgt.

7-Methyl-5-oktenä

$$Kp_{760} = 137.20 - 137.52 (\pm 0.05)^\circ$$

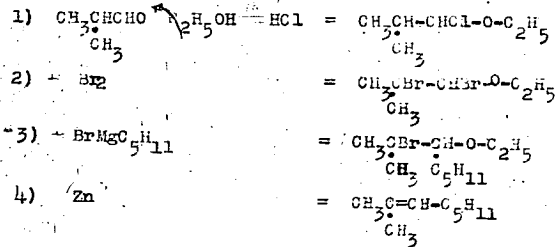
E: erstarrt glasig

$$n_D^{20} = 1.4151$$

$$D_4^{20} = 0.7219$$

$$MR_D = 43.77 \text{ (berechn. 43.3)}$$

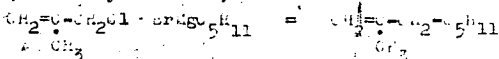
7-Methyl-6-okten



Bei der Verlegung des β -Bromäthers in das Olefin konnte wegen des hohen Kochpunkts des Nonsens nicht festgestellt werden, ob die Reaktion genau so spontan verläuft wie bei dem analogen β -Bromäther des 4-Methyl-5-Nonens. Die Ausbeute war auch bei diesem Olefin sehr schlecht, sodaß die drei mittleren Fraktionen durch Saponanalyse geprüft wurden.

7-Methyl-7-okten

(= 2-Methyl-1-okten)



Ein kleiner Überschuß an Methylchlorid sollte quantitative Umsetzung des n-Mylylbromids bezwecken. Jedoch läßt sich nicht umgesetztes Methylchlorid leicht durch Destillation entfernen. Auch hier vollzieht sich die Kuppelung nur sehr zögernd.

7-Methyl-7-okten:

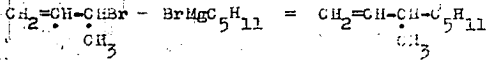
$$n_D^{20} = 144.78 - 144.83 (\pm 0.05)^\circ$$

$$E = -66^\circ$$

$$n_D^{20} = 1.4183 \quad D_4^{20} = 0.7340$$

$$MR_D = 43.33 \text{ (berechn. 43.3)}$$

3-Methyl-1-okten



Das im Vorlauf des 2-Nonens abgetrennte - durch 21-Tage Lagerung entstandene - 3-Methyl-1-okten wurde fein fraktioniert. Die Ertragsgefahr bei der Destillation die Brechung bis zu einem Mindestwert abfällt, um dann wieder wegen der nun in setzenden Reaktion des 2-Nonens zu steigen, braucht hierbei nur am kleinsten Brechung destilliert werden, um reines 3-Methyl-1-okten zu erhalten.

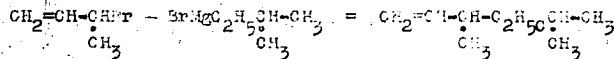
$$Kp_{760} = 138.02 - 138.47 (\pm 0.5)^\circ$$

E: erstarrt glasig

$$n_D^{20} = 1.4140 \quad D_4^{20} = 0.7259$$

$$MR_D = 43.42 \text{ (berechn. 43.3)}$$

3,6-Dimethyl-1-hepten



1) aus synthetisiertem 1-Amylalkohol:

gleiche Tatsachen hinsichtlich Brechn. Pastoren bei dem im Vorlauf von 7-Methyl-2-okten abgetrennten 3,6-Dimethyl-1-hepten. Dieses Olefin besitzt ein asymmetrischen Kohlenstoffatom, welches sich erst im Verlauf der Synthese ausbildet. Es muß sich hier, da es sich um biologische Prozesse handelt, die Racemform einstellen, eine optische Aktivität darf also nicht eintreten. Der Versuch bestätigt dies.

$$K_D^{760} = 126.80 - 129.15 (\pm 0.05)^\circ$$

E: erstarrt glasig

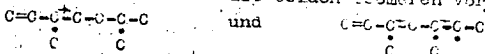
$$n_D^{20} = 1.4111$$

$$d_4^{20} = 0.7213$$

$$MR_D = 41.94 \text{ (berechn. 43.3)}$$

2) aus Gärungsamyalkohol:

Auch hier wurde auf kleinste rechn. destilliert und die Hauptfraktion in 2 Teile getrennt. Auf Grund des Ausgangsmaterials müssen hier die beiden Isomeren vorliegen:



Das 3,5-Dimethyl-1-hepten besitzt 2 asymmetrische Zentren, es können aber nur zwei optisch aktive Isomere entstehen, da nur das asymmetrische Kohlenstoffatom, welches weiter von der Doppelbindung entfernt ist, aus dem biologisch gebildeten 1-Amylalkohol stammt, das andere aber erst durch die Synthese entsteht. Die Aktivität der beiden Kohlenstoffatome verstärkt sich also bei dem einen Isomeren, wogegen sieh sich im anderen Falle entgegengesetzt beeinflusst.

Die optische Aktivität der Hauptfraktion I liegt bei ca. -1.25° und fällt dann über die Hauptfraktion II bis auf -0.26° bei der ersten Fraktion des Nachlaufs ab. Demnach siedet 3,5-Dimethyl-1-hepten niedriger als 3,6-Dimethyl-1-hepten. Eine Trennung ist möglich.

$$I) K_D^{760} = 129.04 - 129.49 (\pm 0.05)^\circ$$

$$n_D^{20} = 1.4122$$

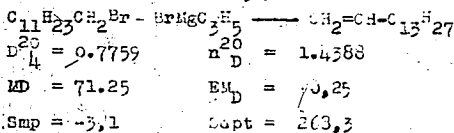
$$d_4^{20} = 0.7229$$

$$MR_D = 43.43 \text{ (berechn. 43.3)}$$

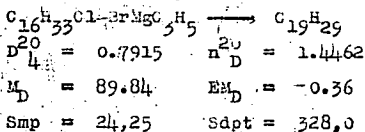
$$\begin{aligned} \text{II) } Kp_{760} &= 129.49 - 129.83 (-0.05)^\circ \\ n_D^{20} &= 1.4156^x) \quad L_{40}^{20} = 0.72.45 \\ M_{\text{D}} &= 43.46 \text{ (berechn. 43.3)} \end{aligned}$$

Pentadecene

Pentadecen-1 Pentadecen-1 wurde aus Dodecylchlorid und Allylbromid dargestellt. Es wurde in letzter Zeit mehr ach in der Literatur beschrieben⁷⁶⁾ 77) 78), und da die in dieser Arbeit gefundenen physikalischen Daten nicht unwesentlich von den in der Literatur beschriebenen abweichen, wurde das Pentadecen-1 zum Vergleich des Arbeitsverfahrens gemacht und zu wiederholten Malen dargestellt, wobei die gefundenen Werte stets bestätigt werden konnten. Zum Unterschied von den in der Literatur gemachten Angaben, wurde die Kopplung des Allylbromids mit dem Grignardreagens ohne Kühlung vorgenommen. Von dem zur Reinigung eingepreßten Natriumdraht und den abgeschiedenen Verunreinigungen wurde abdestilliert und nicht durch Zentrifugieren getrennt. Mit 60 % reinstem Olefin war die Ausbeute 10 bis 15 % höher als in der Literatur beschrieben.



Nonadecen-1 Die Darstellung erfolgte, analog dem Pentadecen-1, aus Cetylchlorid und Allylbromid.



x) hier kann nur angenommen werden, daß beim Messen der optischen Aktivität eine Verunreinigung in die Substanz kam, denn die Teilfraktionen der Destillation hatten eine Brechung von 1.4120 - 1.4121.

Pentadecen-2. Bei der Herstellung des Pentadecen-2 mit Crotylchlorid tauchten neue Probleme auf.

Die Darstellung des Crotylchlorids erfolgte nach einer Vorschrift von Claisen aus dem Jahre 1922¹⁾, in der ausdrücklich betont wird, daß Allylumlagerung beim Crotylbromid nicht beobachtet wurde. Im Gegensatz zu Claisen war das Crotylbromid zur Reinigung mit der Kolonne fraktioniert worden, wobei das Thermometer langsam von 80-100° stieg, die Fraktionsänderungen am besten Bromid lag dabei höher als der von Claisen angegebene. Eine später mit dem reinen Crotylbromid wiederholte Fraktionierung zeigte mit dem langsamen Anstieg der Temperatur auf 106° wieder dasselbe Bild. Literaturstudium bestätigte dann, anhand einer Arbeit von Young und Winstein aus dem Jahre 1936²⁾, daß das Crotylbromid sich bei höherer Temperatur in das allylischere 3-Br-1-Isomeren umlagerte, mit dem es ein Gleichgewicht bildet.

Während nun König und Mitarbeiter unter den Bedingungen, wie sie bei der relativ langsamen Fraktionierung vorliegen, nur das niedersiedende 3-Br-1-Isomere erhalten, d. h. dieses laufend aus dem 1-Br-2-Isomeren nachgebildet wird, konnte hier fast reines 1-Br-2-Isomere erhalten werden, welches nur zu etwa 5% niedersiedendes Isomere enthält, was bedeutet, daß die Umlagerung viel langsamer vor sich ging. Damit steht in Übereinstimmung, daß in dieser Arbeit Umlagerung eines reinen 1-Br-2-Isomeren auch nach monatelangem Stehen bei etwa 20° nicht beobachtet werden konnte, während die Amerikaner unter diesen Umständen vollständige Isomerisierung bis zum Gleichgewicht feststellen. Versuche, gleich zur Umlagerung von 3-Br-1-Isomeren bei niedriger Temperatur nur wenige Minuten, waren hier 6 Stunden nötig.

Nachdem nun neben der Temperatur auch noch andere Faktoren die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflussen, Neben einem verschiedenen Reinheitsgrad der verwendeten Apparate, könnte man vielleicht das Glas der benutzten Geräte verantwortlich machen.

Das Crotylchlorid lagert sich aber nun nicht nur intramolekular um, sondern es reagiert z. B. mit Grignardreagenzien so, als läge ein Gemisch der beiden Isomeren vor³⁾. Nach Untersuchungen über Butene aus Crotylhalogeniden⁴⁾ waren die Verhältnisse der entstehenden Isomeren Olefine, cis-trans-Pentadecen-2 und 3-Methylnitropentadecen-1 als von der ursprünglichen Zusammensetzung des Gemisches der Crotylhalogenide unabhängig zu erwarten, jedoch beeinflußt von der Art des angewandten Grignardreagens, vom Lösungsmittel

und vom Halogen im Crotylhalogenid. Über den Einfluß der Kettenlänge konnte aus der Literatur nicht entnommen werden. Aus alle Fälle müßte von vornherein mit dem Entstehen zweier isomerer Pentadecene und Schwierigkeit sie zu trennen, gerechnet werden. Wie schon angegeben, wurde das Crotylbromid zunächst nach einer Vorschrift von Glaisen⁽⁷⁹⁾ aus Äthylvinyl-carbinol und 45%iger Bromwasserstoffsäure dargestellt. Viel einfacher und angenehmer gestaltet sich später die Darstellung aus Butadien und 60%iger Bromwasserstoffsäure nach einer Vorschrift von R. Voigt⁽⁸³⁾. Für die Synthese des Pentadecen-2 wäre es auch wichtig gewesen, ob das reine 1-Br-2-Buten oder das Gemisch der Isomeren verwendet würde. Um an Hand der physikalischen Daten die Reinheit besser nachprüfen zu können, wurde trotzdem das erstere durch Destillation rein isoliert. Um auch eine geringe Umlagerung zu vermeiden, mußte bei Temperaturen unter 20° fraktioniert werden. Die hierzu benötigte wirksame Kolonne wurde im Vorlauf dieser Arbeit entwickelt, in Anlehnung an die von Jansen konstruierte Füllkörperkolonne mit beheiztem Vakuummantel⁽⁸⁴⁾. Neben der Verwendung einer Widmer-Spirale statt der Füllkörper, unterschied sie sich vor allem im Kolonnenkopf von den bisher beschriebenen Modellen.

Für den Aufbau des Pentadecen-2 mit Crotylbromid wurde Undecyl^(x) benötigt, welches durch Kettenverlängerung aus Decylchlorid dargestellt werden mußte. ^(x)Undecylhalogenid.

Hierfür konnte einmal aus Trioxymethylen und Decylmagnesiumchlorid Undecylalkohol, und aus diesem das Amid bereitet werden. Der andere Weg führte vom Decylchlorid über das Cyanid zum Undecylamin, dessen Benzoylderivat nach v. Braun⁽⁸⁵⁾ mit Phosphor-pentachlorid in Undecyl- und Benzoylchlorid gespalten werden konnte. Da das letztere Verfahren erst kürzlich wieder in einer Arbeit von Suida, und Drahowzal beschrieben wurde⁽⁷⁸⁾, sollte zunächst danach gearbeitet werden. In der ersten Stufe zeigte sich bald, daß hier die angegebenen Reaktionszeiten wesentlich verlängert werden mußten, sollte halbwegs quantitative Umsetzung des Decylchlorids zum Cyanid erreicht werden. Dies ergab sich sowohl beim Fraktionieren des Decylchloridcyanid-Gemisches, als auch bei der Bestimmung des Cyanid-Chloridgehaltes im Bodensatz. Wenn man bei Verwendung von Alkylbromiden mit den in der Vorschrift von Suida für das Decylchlorid angegebenen Zeiten gut auskommt, so stimmt dies mit den Untersuchungen Asiniers⁽⁸⁶⁾ über-

ein, wonach die Alkylbromide mit Cyclohexylamin 80 Mal so schnell wie die entsprechenden Chloride reagieren. Neben den verschiedenen anderen Schwierigkeiten, die sich aus der Befolgung dieser Vorschrift ergaben, war es vor allem die zeitraubende Umständlichkeit dieses Verfahrens, die es geraten schien ließ, aus Trioxymethylen und Decylmagnesiumchlorid nach Wegler Undecylalkohol darzustellen⁸⁷⁾. Mit Hilfe dieses nicht ganz einfachen, aber wesentlich eleganteren Verfahrens wurde rasch und mit viel besserer Ausbeute schließlich Undecylbromid erhalten. - Gesamttausende Undecylchlorid aus Decylchlorid 32 %, dagegen 55,5 % Undecylbromid über Undecylalkohol. -

Die Darstellung des Pentadecen-2 geschah dann in derselben Weise wie die des Pentadecen-1. Es wurde bemerkt, daß aus dem Undecylbromid nur 50 % reines Olefingemisch entstanden, während das Undecylchlorid eine bisher nicht beobachtete gute Ausbeute von 75% reinstem Olefingemisch gab. Die entsprechenden Verluste an Grignardreagenzien durch Kohlenwasserstoffbildung beim Erignardieren waren 18 bzw. 4%. Beim Pentadecen-2 aus Undecyljodid lagen die Verhältnisse noch schlechter, was mit den von Boulet gefundenen Werten übereinstimmt. (s. oben: Die Methoden der Organischen Chemie, 2. Auflage, S. 275.)

Der Trennung der beiden durch Alkylation von entstandener Isomeren, Pentadecen-2 und 3-Methyl-tetradecen-1, kam ein eigentümlich wenig beachteter Umstand zu gute, auf den wohl Beard und Schmidt zum ersten Male hinweisen⁸⁸⁾, wonach eine Methylgruppe an der Doppelbindung den Siedepunkt erhöht, d.h. genau den gegenteiligen Einfluß wie bei den Paraffinen hat. Tatsächlich siedet von allen Hexenen das Tetramethyläthylen am höchsten und 2-Hexen höher als die entsprechenden 1- bzw. 2-Isomeren.

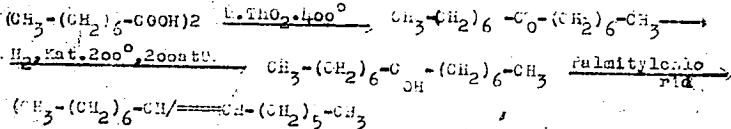
Die beiden verschiedenen Einflüsse der Methylgruppe auf den Siedepunkt der beiden Isomeren Pentadecene, gestatteten es, dann diese zu trennen. Es zeigte sich, daß, je nach dem verwendeten Undecylhalogenid, die beiden Isomeren in verschiedenen Mengenverhältnissen entstanden waren. Das Undecylchlorid gab etwa 19 %, das Bromid 70 % Pentadecen-2. Die Hoffnung, bei Verwendung des Jodides würde sich das Verhältnis noch weiter nach der Seite des Pentadecen-2 verschieben, erfüllte sich nicht, es waren nur etwa 40 % davon entstanden.

Der Einfachheit halber wird das Pentadecen-2 aus Undecylchlorid mit Pentadecen-2(Cl) bezeichnet, das aus dem Bromid mit Pentadec-

con-2(3r).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktion von Crotylhalogenid mit Alkylmagnesiumhalogenid sich sehr wohl zur Darstellung hochmolekularer Olefine eignet. wobei man es in der Hand hat, durch Variation des Halogens in den beiden Komponenten, das Molekulargewicht mehr nach der einen oder der anderen Seite zu verschieben. Durch Verwendung der Homologen des Crotylhalogenids läßt sich die Zahl der auf diese Weise zugänglichen Olefine leicht erweitern. Wie aus C. 19, 21, 1952 hervorgeht, sind solche Versuche auch schon angestellt worden, die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in amerikanischen Dissertationen niedergelegt und damit nicht zugänglich. Verwendet man dagegen Dimethylbutadienhydrobromid und Isoprenhydrobromid, die dabei gemachte verallgemeinerung, wonach das Verhältnis der entstehenden Olefine von der Art des Halogens im Allylrest abhängig sei, dürfte nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen nicht zutreffen.

Pentadecen-7



Die Darstellung des Pentadecen-7 erfolgte zunächst nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften⁽⁶⁾.

Für die Reduktion des aus Caprylsäure dargestellten Caprylons wird dort ein französisches Patent angegeben, danach mit Nylolg zu arbeiten schien, bei der ungenauen Beschreibung des Katalysators, fragwürdig, weshalb wurde ein Kupfer-Chromoxyd-Katalysator benutzt, der, bei 180-200° und einem Anfangsdruck von 150 atm., die Reduktion glatt durchzuführen gestattete⁽³⁹⁾. Abweichend von der in der Vorschrift angegebenen Bedingungen wurde ohne Lösungsmittel hydriert.

Bei der anschließenden Veresterung des Pentadecanol-8 mit Palmitylchlorid, gelang es nicht, das Reaktionsprodukt völlig rein zu erhalten: Der Ester, der trotz seines hohen Molekulargewichtes, einen Schmelzpunkt von nur 20° zeigte, hätte danach nur durch Umkristallisieren gereinigt werden können. Nach allem was über die Isomerisierung der Olefine bekannt ist, war jedoch zu hoffen, daß diese Spuren organisch gebundenen Chlors nur eine geringe

Isomerisierung bewirken würden, und eses vor allem darauf ankam, eine pentadecen-7 mit weitgehend mittelständiger Doppelbindung zu erhalten, wurde auf eine weitere Reinigung des Esters verzichtet.

Die spätere Analyse des Olefins durch oxydative Spaltung mit Kaliumpermanganat in Aceton⁹⁰⁾ und nachherige Bestimmung der Säuren ergab, daß zu etwa 82% Pentadecen-7 entstanden war. Die restlichen 18% waren in der Hauptsache Pentadecen-6. Vorausgesetzt, daß diese Esterspaltung bei Temperaturen über 300° tatsächlich feine Olefine mit definierter Stellung der Doppelbindung herzustellen geschäftet, waren für die eingetretene Isomerisierung, die Spuren Chlor verantwortlich zu machen.

Reinigung

Um reine Kohlenwasserstoffe zu erhalten, ist auch hier das Reinigen über Natronlauge ebenso unerlässlich, wie eine gut wirkende Fraktionierkolonne.

Bestimmung der physikalischen Daten

Jeweils sofort im Anschluß an die fraktionierte Destillation wurden die physikalischen Konstanten bestimmt.

Kochpunkt

Die Kochpunkte ergeben sich im Verlauf der Kolonnendestillation. Sie wurden durchweg auf den Druck von 760 mm Hg korrigiert, wozu die Tabelle der Umrechnungsfaktoren von Beale⁹¹⁾ diente, die speziell für Petroleumfraktionen aufgestellt ist. Eine spätere Feststellung des Siedepunktes in einem Siedekölbchen erwies sich als unzweckmäßig wegen der leichten Verdampfung der Olefine und wegen leicht eintretender Siedeverzüge und Überhitzung des Dampfes.

Erstarrungspunkt

Die Erstarrungspunkte ließen sich gut in einer jeweilig geeigneten Anordnung messen. Sie wurden definiert als derjenige Thermometerstand, wo im Schmelzpunktröhrchen gerade ein Meniskus deutlich zu erkennen ist und nicht korrigiert. Wegen der hohen Schmelzwärmen der Olefine vergehen bis zu dem Punkt, wo der letzte Rest im Röhrchen gerade geschmolzen ist, mehrere Minuten und der Thermometerstand ist oft merklich höher als der "Erstarrungspunkt", da bei Verwendung von flüssiger Luft die Temperatur an diesem Punkt schlecht konstant gehalten werden kann.

Ein Großteil der Hexene kristallisiert, die mit einer einzigen Ausnahme von 7-ethyl-7-oxen-2-one, die in einem anderen letzten Teil eine Erklärung für die beobachtete Erscheinung ist, die Auswirkung von Konstitutionskräften der beiden zu werden. Durch gegenseitige räumliche Behinderung der benachbarten Moleküle, die nach der cis-trans-Isomerie kommt, ist eine Ausrichtung und damit Ausbildung eines regelmäßigen Gitters nicht möglich. In den grundlegenden molekularen Abstand zwischen sich in das 1-2-Verhältnis der Moleküle eine teilweise Parallelstellung statt.

Der Kristallpunkt stellt bekanntlich mit dem höchsten Kristallpunkt der Moleküle dar. (Schmelzpunktdepressionen treten bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen zwar nicht ein.) Es werden daher bei den Kristallin erstarrenden Mischungen nur die Mischungen mit gleichem und jeweils höchstem Kristallpunkt gemischt.

Brechung

Der Verlauf der Fraktionierung wurde ständig durch Messung der Refraktionen überwacht und nur solche Fraktionen wurden zusammengegeben, die einähnliche Brechung zeigten. Die Brechung der "Hauptfraktion" wurde nach der Destillation erneut gemessen und durfte keine Abweichung gegenüber den Brechungen der 1-Fraktionen zeigen. Nur so ist das Vorhandensein einheitlicher Körper gewährleistet.

Dichte

Besondere Sorgfalt wurde auf die Bestimmung der Dichten gelegt, da diese in Verbindung mit der Brechung, die Molrefraktion ergeben. Die Gewichte und Dichten sind auf die Temperatur der Messung angegeben.

Molrefraktion

Die nach der Lorentz-Lorenz'schen Formel aus Brechung, Dichte und Molekulargewicht errechnete Molrefraktion wird gewöhnlich in Gegenüberstellung mit den aus den räumlichen konstanten addierten Atomrefraktionen zur Kennzeichnung des Reinheitsgrades angegeben.

Nun weichen aber, wie die vorliegende Arbeit zeigt, die beobachteten Werte oft deutlich von den berechneten bei verschiedenen Strukturisomeren ab.

Die beste Übereinstimmung wird nur bei den 1-Olefinen mit gerader Kette erzielt. Bei ihren systematischen Arbeiten über Hexene und Heptene machten nun Boord und Mitars die gleichen Beobachtungen und so kam Boord⁹²⁾ zu dem Schluss, daß es keinesfalls erloschen ist, daß der Doppelbindung in jedem Falle das leichte Gewicht beizulegen ist, er stellt also mit anderen Worten die Ver-

mutung auf, daß die Summe der Atomrefraktionen und Inkremente praktisch nicht auf jedes stellungsbewegere Olefin zutrifft. Eine Erklärung hat er nicht.

Nun wird nach Rückel die Polarisierbarkeit und damit die Refraktion umso geringer, je dichter das Licht in unmittelbarer Bindung stehende Atome innerhalb des Moleküls liegen. Das macht sich bereits bei cis-trans-Isomeren bemerkbar, da die cis-Formen als größere Moleküle und damit die kleinere Molekularrefraktion haben. Zudem ist noch eine erhebliche Polarisierbarkeit der Doppelbindungen selbst zu bemerken, die durch verschieden stehende Atomgruppen verstärkt oder geschwächt wird. Im allgemeinen kann die Regel gelten, daß die am stärksten beschwängelten Kohlenwasserstoffe, also Kompakteste in ihrer Art und damit die kleinsten Molekularrefraktion besitzen.

Die am Grund der Stellung der Doppelbindung nur in einer Form möglichen Hexene, folgen, mit Ausnahme des 1,2-Äthyl-1-Hepten, genau dieser Regel, ebenso das ebenfalls verzweigte 2,6-Dimethyl-1-Hepten. (Vgl. Tabelle im Anhang) Nun ist es aber auch nicht immer der Fall, daß cis-Äthylenderivate die größten Moleküle haben, im einzelnen hängt dies noch von den Kohlenstoffkräften ab, und wie weit diese auch bei den anderen Olefinen eine Rolle spielen, ist nicht ganz geklärt. Es mißt vor cis-trans-Formen stehen daher von vornherein bei dieser Betrachtung auscheiden. Es erweist sich also, daß die Molekularrefraktion ein Kriterium für den Kleinheitsgrad darstellt.

Vergleichende Zusammenfassung der physikalischen Daten und Kritik der Reinheit

Hexene und Heptene

Kochpunkte
n-Olefine

Ein Vergleich der Siedepunkte der unverzweigten zeigt also wieder die schon bekannte Regel bestätigt, daß die 2-Olefine den höchsten und 1-Olefine den niedrigsten Siedepunkt an den. Vom 2-Olefin aus gesehen nimmt der Kochpunkt fast regelmäßig ab, je weiter die Doppelbindung nach der Mitte zu wandert.

vorzweigte
Olefine

Wie sich sogar noch deutlich bei den Hexenen zeigt, ist der Einfluß einer Methylgruppe und ihre relative Stellung zur Doppelbindung von großem Einfluß auf den Siedepunkt. Bei 1-Olefinen ist die Erniedrigung des Siedepunktes durch die Methylgruppe mit am größten und fast gleich für alle Stellungen, sofern sie nicht direkt neben der Doppelbindung steht, wobei

um 200° Redepunkt nur wenig tiefer liegt, als ein n-1-Ole in. Die IR-Spektren (Absorptionen) weisen auf 1- und 2-Isomere. Der die IR der Doppelbindung ist inwieweit der einzelnen Isomeren (1-, 2-, 3- usw.) zugeordnet werden kann, ist nicht sicher. Die folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse, wie sie sich bei der Bestimmung der Isomeren noch wesentlich niedriger.

Brechung u. Dichte:

In der gleichen Weise wurde ebenfalls auch die Brechzahl und die Dichte, sowohl dies als auch von die-trans-Isomere im Falle eines Isomeren.

Die Bestimmung der Brechzahl und Dichte zeigt, daß es sich bei den hier synthetisierten Isomeren über die Isomere nicht handeln mag.

Prüfung der Reinheit der synthetisierten Isomere

reinste Ausgangsstoffe

Wie erwähnt, wurden bei den Synthesen nur reinste Ausgangsmaterialien verwendet. Für diese liegen, wo die Verhältnisse es erlauben, eine große Anzahl von Beispielen vor, die von als reinste bekannten Stoffen (in vielen Fällen durch Gasanalyse, meist aber durch Elementanalyse, Kristallisationspunkte und auch chemische Reaktionen untersucht) geprüft worden waren. (siehe Tabelle und die Literaturarbeit.)

Charakterisierung

Sie konnten als Grundlage für die Identifizierung und Reinigung durch fraktionierte Destillation der Isomeren verwendet werden (Bestimmung der Siedepunkte und Brechzahlen).

Keine Isomerisierung

Durch Befassung eines großen Literaturkomplexes konnte keine der Frage nachgegangen werden, ob es sich bei Synthesen bei Isomerisierung (z.B. durch Wanderung der Alkylation oder durch Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts) handelt. Verschiedene Reaktionsmechanismen ließen von vornherein vermuten - auch solche, die den Schwere- oder nicht abzutrennende Nebenprodukten entstehen - ausschließen.

Kritik der Zwischenprod.

Vor der letzten Stufe, die nun endlich von Olefin führte, wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Zwischenprodukte gelegt.

Ergebnis: reine Olefine

Nach früheren und eigenen Erfahrungen wurden die so durchgeführten Olefinsynthesen beinahe für reine angesehen.

Kriterium

Diese selbst wurden nun eingehender Untersuchungen unterzogen und die physikalischen Daten mit besonderer Sorgfalt bestimmt. In den meisten Fällen konnten diese direkt den neuesten Ergebnissen von

Forschern, die nach wohldefinierten Methoden vorgehen, wie z. B. die Untersuchung von Acetylper, an die nicht angeschlossen ist.

~~XXXXX~~
Durch Literaturstudium konnte festgestellt werden, daß unsere Produkte reinere sind als weitere, welche aus dieser Methode durch die Elementanalyse ausgehen.

Ausnahmen

In einigen Fällen konnte die Messung der optischen Aktivität die erste Entscheidung treffen, so z. B. bei 7-Methyl-5-oxon, ferner bei 1-Methyl-2-ethyl-2-oxon und 1-Methyl-1-oxon. Hier lag ursprünglich 1-Amylalkohol, welcher durch Destillation (verunreinigt durch nicht abzutrennenden, optisch aktiven Amylalkohol). Die anderen Chloride über können zu den üblichen bekannten ungesättigten Kohlenwasserstoffen gerechnet werden.

Entscheidung

Die Bestimmung der physikalischen Werte, Dichte, Schmelzpunkt ergab beim Pentadecen-1 von dem wir nur bekannten etwas abweichende Werte.

	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	d ₂₀ ²⁰
A. Schmidt (77)	1,4594	0,776	0,776
W. Schmid (78)	1,4334		
A. Winter (76)	1,4315	0,776	0,776
allgemeine Werte	1,4333	0,776	0,776

Schmelzpunkt

Der Schmelzpunkt, der sich aus Literaturangaben ergibt, entspricht den Beobachtungen tatsächlich die geringste Konstanz ist, ist nicht unwesentlich höher. Wie bei den anderen Kohlenwasserstoffen festgestellt werden konnte, liegen diese einen tieferen Schmelzpunkt als der 1-fachere, außerdem auch aus Pentadecen-1 durch Reduktion dargestellten Pentadecen ohne weiteres den Schmelzpunkt des reinen Paraffins (93a). Dies und die später an der Quecksilberanlagerungsverbindungen erhaltenen Erfahrungen berechtigten zu der Annahme, daß das Pentadecen-1, welches ja mehrmals hergestellt werden war, reiner als die vorher beschriebenen ist.

Ob die hier gemachten Werte danach mehr oder weniger gut in die von A. Schmidt aufgestellten Kurven (77), ist dabei ziemlich belanglos, da derartige Kurven physikalischer Daten homologer Reihen "nur näherungsweise Auskunft über die Reinheit von Kohlenwasserstoffen geben".^x

^x Prof. G. Weygand's Kolloquium Frage, 1943

BIBLIOGRAPHY

- 1) Thomas und Farmer
 - 2) Fischel
 - 3) van der Meer
 - 4) Campbell und ...
 - 5) Hamilton
 - 6) Haney
 - 7) Spont
 - 8) Zooks
 - 9) Asinger und ...
 - 10) Nykman
 - 11) Chambliss und Hilbert
 - 12) Thiele und ...
 - 13) Asinger
 - 14) Hückel
 - 15) Piffenber
 - 16) ...
 - 17) de los ...
 - 18) ...
 - 19) Brocks und ...
 - 20) ...
 - 21) ...
 - 22) ...
 - 23) ...
 - 24) ...
 - 25) ...
 - 26) ...
 - 27) ...
 - 28) ...
 - 29) ...
 - 30) ...
 - 31) ...
 - 32) ...
 - 33) ...
- ... 541 (1958)
 ... 293 (1911)
 ... 178 (1922)
 ... 4116 (1932)
 ... 1050 (1936)
 ... 178 (1922)
 ... 18 (1943)
 ... 1157 (1905)
 ... 341 (1904)
 ... 182 (1914)
 ... 322 (1918)
 ... 388 (1926)
 ... 3057
 ... 283 (1943)
 ... 3396 (1930)
 ... 175 (1931)
 ... 171 (1932)
 ... 4936 (1933)
 ... 198 (1941)
 ... 1169 (1934)
 ... 1751 (1939)
 ... 75 (1940)
 ... 753 (1940)
 ... 309 (1938)
 ... 2013 (1935)

- 34) Norton und Williams *Anal. Chem.* 2, 19
- 35) Moreshkowskl *Bull. soc. chim. B.* 5, 712
- 36) Reutter *Am. Chem.* 5(6), 227 (1943)
- 37) Temple und Starbeter *J. Am. Chem. Soc.* 65, 115 (1941)
- 38) Gilman und Mitarbeiter *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1976 (1949)
- 39) Houben *Repts. on Alkyls. N. Aufl.*, 3.725
- 40) Heygand *Ann. Chem. Phys. Chem. Kunst*
- 41) Norris und Taylor *J. Am. Soc.* 46, 101 (1924)
- 42) Heerwald *A.* 155, 107 (1911)
- 43) Houben *Method. Org. Chem.*, 2. Aufl. Lager
- 44) Whitmore *J. Am. Chem. Soc.* 54, 200 (1932)
- 45) Aronstein *Ann. Chem. Phys.* 6, 617 (1911)
- 46) Faworsky *A.* 220, 221 (1897)
- 47) Hückel *Theor. Chem.* 1, 277 (1943)
- 48) Michel und Weisler *A.* 395, 101 (1912)
- 49) Ziegler *M.* 25, 136 (1922)
- 50) Wood und Beard *J. Am. Chem. Soc.* 55, 137 (1933)
- 51) van Risseghem *Bull. soc. chim. B.* 32, 349 (1930)
- 52) van Risseghem *Bull. soc. chim. B.* 34, 328 (1926)
- 53) van Risseghem *Bull. soc. chim. B.* 42, 219 (1933)
- 54) Hückel *Theor. Chem.* 2, 353 (1943)
- 55) Hückel *Theor. Chem.* 1, 390 (1943)
- 56) Reine und Mitarbeiter *J. Am. Chem. Soc.* 65, 3474 (1941)
- 57) Weizmann *J. Org. Chem. Bond.* 117, 328
- 58) Possek *Mitt.* 4, 661 (1863)
- 59) Williams *A.* 100, 231 (1898)
- 60) Erlengeyer u. Sanklyn *A.* 131, 111 (1845)
- 61) Recht *Ber.* 11, 1152 (1878)
- 62) Bourneil *Bull. soc. chim.* 22, 1475 (1927)
- 63) Dykstra, Lewis, Noord *J. Am. Soc.* 52, 3396 (1930)
- 64) Campbell und Eby *J. Am. Chem. Soc.* 13, 2683 (1941)
- 65) Lauer und Hefelman *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1533 (1931)
- 66) Grady *Bull. soc. chim. B.* 2, 1951 (1935)
- 67) Hückel *Theor. Chem.* 1, 390 (1943)
- 68) Boday und Noord *J. Am. Chem. Soc.* 55, 3293 (1933)
- 69) Benschler und Bildner *Unveröff. Arbeit.*
- 70) Schmidt und Mitarbeiter *Ber.* 75, 1113 (1902)

71) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
72) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
73) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
74) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
75) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
76) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
77) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
78) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
79) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
80) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
81) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
82) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
83) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
84) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
85) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
86) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
87) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
88) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
89) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
90) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
91) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
92) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
93) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
94) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*
95) Kiefer, H. *Handb. d. Anat. u. Hist. d. Menschl. Kehlkopf. (1936)*

Müller

(Dr. Günter Müller)

München, den 1. Dezember 1945