

TITLE PAGE

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

1. Synthesen der Olefine.  
Synthesis of Olefines.

Volume Nos. 202 - 244

z u g n i c h t	z u g n i c h t	z u g n i c h t	z u g n i c h t
z u g n i c h t	z u g n i c h t	z u g n i c h t	z u g n i c h t

earbeiter: Dr. in. habil. Dipl. Phys. Dr.  
Dipl. Phys. Dipl. Phys. Dr. in. Phys.

## Synthesen der Olefine

- Bei unserer systematischen Arbeit haben wir uns besonders mit der Herstellung reicher, vollsynthetischer cis-olefinischer Bestände beschäftigt. Dazu eignen sich speziell die im folgenden kurz geschilderten Synthesen (zusammenstellend mit Körper grün markiert):
1. Dehydrierung von woholkorenen, in geeigneten Komplexen mit wasserlöslichen Säuren (z. B. Essigsäure, Alkoholsäure usw.) durch Reduktion mit Katalysatoren (wie  $\text{Br}_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$ ) durch Verleiten der Räume über Salin.
  2. Entzersetzung von alkoholischen Esteren nach Friesenbeck.
  3. Pyrolyse von wettakuren alkoholischen Esteren.
  4. Umlösung von aliphatischen Fetten nach Baekeland, bestehend aus Paraffinen durch Entfernung der aldehydischen Gruppe durch Phosphat, nach welcher durch Reaktion der so entstehenden hitzestabilen Antarzustände wie z. B.  $\text{Co}^{+4}$  u. s. w.
  5. Dehalogenierung von halogenierten aliphatischen Stoffen wie Zink oder Atrium.
  6. thermischer Verfall von quartären Ammoniumsalzen.
  7. Einwirkung von Magnesiumalkylalogeniden auf ein für trans-haltige Alkylalogenide nach Lippert.
  8. Angriff von Zink auf  $\text{Li}-\text{romester}$  unter Abspaltung.
  9. Partielle Hydrierung von Acetyl-komplexe.
- Die Untersuchungen verschiedener Stoffe mittels der Massenspektroskopie zeigten, dass die Synthesen 1 + 2 bei allen Lösungen - z. B. den endständigen natürlich - immer zu erheblicher, vor allem trans-Isomeren in wechselnder Zusammensetzung, liegen. Dies ist nicht nur in der partiellen Hydrierung von Acetylenen - zum Beispiel als beschrieben von van Krevelen<sup>[3]</sup> - die relativ bekannte Tatskeit, je nach den Versuchsbedingungen wieder zu einem oder mehreren cis-Olefinen zu gelangen. Das gilt und mag folglich, nämlich, da die nach  $\text{Li}-\text{Alkyl}$ -carben-salzen alkylacetylene durch katalytische, selektive Hydrierung mit  $\text{Zn}-\text{Et}_2\text{O}$  und Tropont  $\text{Li}-\text{cis}$ -olefine ergeben, wogenen der Reaktion des alkylacetylene mittels Kali in trans-isom. alkyl trans-olefine entstehen.

Auswahl der für die erstellte Aufgabe nutzbar zu seien erachteten Synthesen und Kritik. Sinsynthesen von Formarin ist eigentlich ausgeschlossen, da zu kleinen genau definierten Verbindungen führen. So ist z. B. die Dehydratisierung von sekundären Monoalkoholen schon theoretisch eine Ausbildung der Doppelbindung in zwei Isomeren nicht möglich. Auf die Aussicht, dass solche Verbindungen, die sich in höherer Temperatur und je abyschen arbeiten, keine eingeschränkten Isomeren entstehen, wurde von vielen Forschern, wie z.B. von Prokes, Tsvinguer und Vichold<sup>11</sup>, gewiesen, ebenso wie H. Kochen einer ungesättigten Verbindung mit alkoholischer Natronlauge verschiebt die Doppelbindung (vgl. <sup>12</sup>), dianilin u. Toluol, Phthalein und Resole<sup>12</sup>. Um bei dieser Reaktion<sup>13</sup>, da die Produkte nach die 1-Clefine zur Isomerisierung neigen, so erklärt sich leicht daraus, dass die 1-Clefine amorphisch s. also feste Körper sind, als alle anderen Isomeren, zum Nachweis dienten Zeigt<sup>14</sup>.

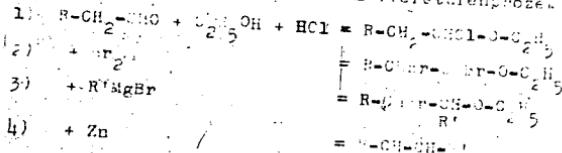
Daher müssen die vielen referierten physikalischen Werte, wenn sie aus älteren Methoden stammen, mit großer Vorsicht gewertet werden, den vielen erschweren erzielten und teilweise vermuteten nachgehen, aber ein Isomergemisch, die sich kaum leicht mit Hilfe der Massenanalyse nachweisen lässt.

Angewandte Synthesen. Da auch die Temperaturverhältnisse auf der Synthese von Bedeutung sind, konnten für die Arbeiten, rückerst Clefine nur die Methoden ausgewählt werden, die bei niedriger Temperatur stattfinden und ihrer Einwirkung auf die Isomerisierung einflüsse einen ausreichlichen Reaktionsverlauf erkennen lassen.

nach Tiffeneau<sup>15</sup>: Zur Synthese definierter Clefine eignet sich das besonders die Methode von Tiffeneau<sup>15</sup>, der die Reaktion  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  erstmals auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe sowie den Barbier und Grignard<sup>16</sup> und später de Boë<sup>17</sup> stellt, damit aliphatische Kohlenwasserstoffe dar. Letztere kann ebenfalls von Braun u. Mitarbeiter<sup>18</sup>, die in allgemeiner Formulierung eine Reihe cyclischer und acyclischer Kohlenwasserstoffe und deren Derivate<sup>19</sup>, Proks und Humphrey<sup>20</sup> bezeichnen diese Methode als besonders geeignet zur Synthese reiner Clefine. Morris<sup>20</sup> und Thompson<sup>21</sup> haben sie später noch weiter entwickelt. Bei der Anwendung von Alkyllithium erhielt man leichter, als o. p-

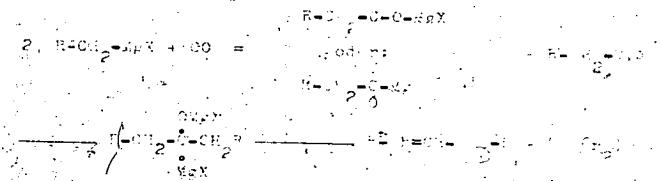
lung höherer Homologen des allylbenzols - z.B. propylbenzol - mit alkylmagnesiumhalogeniden gibt entsprechende Isomeren. Eine 1,4-Isomere (= allyl, nicht vinyl) kann vermutlich mit dem isomeren 3-Isomeren im Gleichgewicht stehen, ist aber dem 2-Olefin auch auf Isomerenbasis nicht eindeutig zu ordnen. Prévost<sup>22)</sup> studierte eingehend diese Isomeren und kam hierbei zu sich daraus abgeleiteten Regeln der Isomerisierung. Die Isomerie der allylverbindungen<sup>23)</sup> es könnte sich hierbei um die mechanisch aus ihren minima zu stande gekommenen Konformationen handeln ließt sich durch den Vergleich der reziproken Isomerisationsreaktionen der entsprechenden Allylierungen.

nach Koord.<sup>24)</sup> Sie sindere, in der vorliegenden Arbeit besondere Verwendung, diese Reaktionen. Siehe dazu die entsprechenden Verhandlungen dieser Reihe.<sup>25)</sup> Siehe weiter die entsprechenden Methoden nach Koord. und Mitarbeiter<sup>24)</sup>, die in dem Vierstufenprozess ablaufen:



Die gestattet in besonderem Maße auch die Synthese der verzweigten Olefine und derjenigen Isomeren, bei denen die Doppelbindung weiter innen im Skelett liegt. Wie ist in ihnen hinzufügen derart der Synthese klar erkennen. Der kinetische Anteil liegt hier zur in den bei mäischen Stufen schlecht auffallenden gebundenen, nämlich entstehenden Nebenprodukten nahe. Sie können keine Isomeren Olefine und lassen sich gut trennen.

nach Fischer Speziell zur Darstellung des mittelskaligen Onens wurde eine Methode von Fischer und Hoffmann<sup>25)</sup> eingeschlagen. Diese Autoren haben auf alkylmagnesiumhalogenide, orloxyd unter Druck einwirken, wobei unter Verbrauch von 1 Mol CO pro zwei Mol Metallorganische Verbindung direkt ein Olefin mit einer ungeraden Anzahl C-Atome entsteht. Der Ablauf der Synthese ist kurz folgendermaßen:



Die Isomerisierung trotz Schreibweise wäre nicht bestimmt ausgeschlossen, weil ja das Mittelglied eine längere Kette ist, die energieärmerste, also stabileste, ist.

Asinger u.  
Eckold  
Pöhl  
Kothe

und die spezielle Darstellung des mittelständigen Isomeren (entadecen-7) wird weiter unten noch dargestellt.

#### A n b e i t s-B e r i c h t

Die grundlegendste Voraussetzung einer synthesenreinster Produkte ist die Verwendung nur reinster Ausgangsstoffe. Nur unter diesen Bedingungen lässt sich am darzustellenden Endprodukt entscheiden, ob es der wahre reine Isomerisierungs-fürstendestillat wäre.

Prüfung auf Reinheit  
Vorher wurden alle gelieferten Rohstoffprodukte, auch wenn sie als "reinst" bezeichnet waren, mittels Brechungsindex, der bei den jüngsten Vollsteinzitaten verschlichen wurde, und dem mit den einflächigsten Kriterien des Reinheitsgrades darstellt, identifiziert.

Weihrauch  
Wesentlich  
restanden trotzdem noch weitaus über Reinheit, so wie es die Produkte mittels einer mit Rückenrektonierkolonne aufgestellten Konstanten Brechung destilliert.

Kritik  
Freilich hätte nur eine Isomeranalyse sie in diese Bezeichnung treffen können, ob es sich auch wirklich um reinste Ausgangsstoffe gehandelt hätte. Mangels dieser Möglichkeit mäutten sie in der Literatur angegebenen physikalischen Werten, verglichen mit kritischen untersuchten eigenen Ergebnissen, als ausreichend für die Charakterisierung des Reinheitsgrades angesehen werden. Ein eventuell schwerhaft vorhandenes Isomeres Endprodukt lässt also durchaus keinen Schluss auf Isomerisierung während der Synthese zu.

**Zwischenprodukte**: Schließlich ist der umwälzende Einfluss auf die Verteilung der erhaltenen Zwischenproduktkettchen zu nennen. Hier wurde stets eine Gleichverteilung der Kettenlängen beobachtet, wenn "alte Reaktion" statt vollständiger Polymerisation, d.h. rein, feinfraktioniert. Versetzung zu kleinen Mengen einer Katalyseluft der Fraktionenprodukte alle Isomeresketten in einen einzigen, den der vorher letzten Polymerisat, die zum Teil nicht, führte, wurde diese Fraktionierung als endgültige Regel immer für notwendig erachtet.

**Aufarbeitung**: Schließlich sei das Aufarbeiten mit dem zweiten Reagenz, dem Vinylchlorid, wie die immer zweckmäßigste Vorgehensweise zur Trennung des  $\mu$ -Siten-Ketten von Zwischenprodukten nicht unzureichend Reaktionsperiode gezeigt. Es wurde wie auch es bei einem Atomium von reaktionsfähiger Vinylchloridgruppe, so wie sie, in konzentriertem Wasserstoffchlorid - dasselbe stabilisiert von der Katalysatoren - sich in jedem Falle bewirkt und wurde diese Konkurrenzvorgänge - wurde ein Über Atomium durch die Konkurrenzartikulierte, gutartige Isomerisierung eine aufscheinlich bestimmt und durch nur siedend die titrimetrische für die Bestimmung der physikalischen und kinetische Messung, die Reaktivität und Geschwindigkeit vermerkt. Es oft wie verschiedene prä- und Nachläufe stellen vertretbares Ausgangsmaterial für weiteres im Institut laufende Forschungsarbeiten, teilnehmend es nicht auf ein absolut reines Vinyl ankommt, dass, ob es möglich, voraus wurde ferner eine Probe zur Ramananalyse; die Professor von Seelerttingen durchführte, und eine ältere noch zur leichter handelbaren Form Institut von Herrn Dr. H. Fischer, Jülich, überprüft, ergebnat.

**Fractionierung**: Zur letzteren Reaktionsperiode der Katalyse werden 2 Apparate gebaut mit 50, 75 und 100 cm  $\times$  10 mm Durchmesser, aus Eisenrohren, Eisen und Silberpfeife<sup>27</sup>, wurde unterhalb des Reaktors der Katalysator, Katalysatorkugel und Katalysator, die Katalysatorkugel im Katalysator zu 15 (theoretischen) Durchmesser, in einem für die 10 cm lange Katalysator für eine Fraktionierung, die theoretisch Kunden rechnen kann.

Um das für eine wünschbare Zölle möglichst geringe erforderliche Flüssigkeit (= die in der Katalysator zuverlässige Durchströmung, und die unvermeidbare hydrodynamische Verluste Flüssigkeit, nicht klein zu halten, ist die Synthese eigentlich mit immens vielen kleinen Siften (beispielsweise möglichst nicht unter 200) notwendig.

dem das fraktionierte Iodin bei der offiziell vorgesehene Temperatur von 150° verbrannte, wurde ein zweites und ein drittes fraktioniert. Die Kolonne deshalb leer; dabei zeigte es sich aber, daß diese zweite Fraktion eine Beständigkeit mit dem Bromatoren nicht vergleichbar ist (bis 1:1000) im Vergleich, da dadurch die Flammung zugrunde geht und es kein funktionierendes Volumen mehr gebe.

Kritik: Sie hier verarbeitete 150 cm lang. Klostermann, Schleicher und Schürr von Goldammer und Kaylor<sup>30</sup> in den Jahren 1926 bis 1928 wurden gebaut worden. Diese Verfasser trauten der Tropenzone ebenfalls 150 cm hohen Kolonnen die einzelnen Isomere zu, ohne darüber zu kritisieren. Jedenfalls ist dies eine Arbeit, die konnte zumindest mit einem solchen Kolonne - "bereitgestellt" werden kann 15 - die vorausgesetzten Ergebnisse nicht erfüllen; und Rose<sup>31</sup> berechnete für die tropische nicht beliebigen stationären Reaktionen eine Identitätszahl von 1, theoretisch wären diese Isomere über keinen Zeitraum hinweg nicht voneinander trennbar. Dieser entstehen, vor die Wirkung der hier verwendeten Isomerenmindestens Falle ausreichend. Andererseits war es aber doch möglich, cis- und trans-Isomere voneinander zu trennen, es kommt abhängig von Anreicherung der Isomeren oder anderen Verarbeitungsparametern in einzelnen Fraktionen erzielt werden.

#### Zusammenfassung und Synthese

f.d.Tiffeneau: In dieser Stelle soll auf die für die einzelnen Synthesen benötigten Reagenzien und Reaktionsbedingungen einzugehen werden.

1-Butylbromid: Das für die Herstellung der 1-olefine erforderliche 1-Butylbromid war ein Handelsprodukt großer Reinheit, das, wie die in deren Synthese eingesetzten bromide und Chloride, über Calciumbipid getrocknet worden war.

1-Pentylbromid: Durch Verwendung eines Gemisches der 1-Butylbromide, ähnlich 1-Pentylbromid, kommt man leicht zu 1-Olefine. Es läßt sich offensichtlich leicht<sup>32</sup> in einer Liste aus Stadien von homogenen Stoffen unterteilen. Infolge 1-Butylbromierung entsteht aber tatsächlich eben 4-Brom-2-butene auch das isomere 2-Brom-1-butene durch vorsichtige Fraktionierung im Rektum lassen sich diese Isomeren, die nach Hünig und Einstein<sup>33</sup> einen Meltingpunktunterschied von 20,5° besitzen, zwar entsprechend trennen, nach kürzerer Zeit stellt sich aber wieder

Leichtgewicht ein. Am ehesten kam die über A gomeric der allylverbindungen bei allen Synthesen vor. Überdies kommt das isomere  $\beta$ - $\beta$ -methyl- $\gamma$ -olefinische Isomerische, bestehend aus einem reichen  $\beta$ -,  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -top oder von reinem  $\alpha$ -methyl- $\beta$ -top. In diesen Gründen verließ es das  $\alpha$ ,  $\beta$ -olefin auf dem Markt, während, welches sowohl in Ausprägung wie in der Menge zwischen den beiden reinen Isomeren liegt. Waren  $\beta$ -isomeres zum Beispiel mehrheitlich, so entstehen ca. 0,4-0,5% Isomeres des  $\beta$ - $\beta$ -methyl- $\gamma$ -olefins. Unklarer Verhältnisse war die  $\alpha$ -chloroaldehyde, das  $\gamma$ -naproduct bestimmt wurde. Es ist nach seinem pietrarenen Crotylkrotonid mit; lkylmerkumander c. 1,4-1,6% Isomeres des  $\beta$ - $\beta$ -methyl- $\gamma$ -olefins. Es kann kein  $\beta$ -top sein, weil sonst wären, was nur die  $\alpha$ -isomere Schoppe ist.

**Methallyl-** Die Synthese von  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oleinen ist  $\beta$ -Halogen- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -olein versuch verschiedener Erfolge, als dies erzielten von Journ. Methallylchlorid sollte auch initiiert vor  $\alpha$ -stylen aus  $\alpha$ -töl in eine Mischung von Brom und Schwefelkohlerstoff und  $1,1,2$ -tribrom- $\beta$ -methyl-propäp<sup>34)</sup> dargestellt werden, diese markierten mittels amalgamierter Zink und Methanol in methallylbromid<sup>35)</sup> umgesetzt. Als übermethallylchlorid als technisches Produkt bei der Isomerisierung vor  $\alpha$ -stylen und lit.<sup>36)</sup>, konnte uns die Isomerisierung freudlicherweise eine kleine  $n_D^{20}$  ("Methallylchlorid,  $n_D^{20} = 1,49$ ), zur Verfügung stellte. In  $n_D^{20} = 1,49$  ist die  $\beta$ -isomere bestimmt, der  $\beta$ -reiner festgestellt, welche die Isomerisierung auf  $\alpha$ -stylen bestimmt, was bei reinem lkylchlorid nicht möglich wird,  $n_D^{20} = 1,47$ .  $n_D^{20} = 1,49$  erhielt wurde, es stellt simple und unmarkierte aus bei der technischen Synthese mitentstehende lkylchloro- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -propen, das im Tiefpunkt ( $65^\circ$ ) am aufstehten lädt, sehr reaktionsfähig ist und bei der Synthese der Derivate, die durch das Reagieren des Chlor im methallylchlorid erhältlich sind, nicht für, in Gegensatz zu den mittels Doppelbindung auftretenden Reaktionen (bekanntlich lassen sich lkylaldehyde, in denen das Chlor an der Doppelbindung sitzt, mit Tri-n-butylsulfan nicht katalysieren, können zur Olefinsynthese auch die Reaktionen mit einer Reaktion von  $n_D^{20} = 1,1270 - 1,42$  verwendet werden. Da bei der Isomerisierung verhältnismäßig große Rückstand von ca. 40% mit einem  $n_D^{20} = 1,05$  lief sich durch die erwarteten Unterschieden vor  $1,8^\circ$  erklären, daher wurde dies mit den anderen (bekannten) Schoppen

der die Eisenoxyde erhielt. Es entstand ein rotes, zitronenförmiges Produkt, das aus dem Wasser abgespult, trocknet und aufgearbeitet wurde. Das gefertigte Produkt bestand aus einem weißen, feinen Pulpaat, das Eisenoxyd enthält, welche die Zusammensetzung des Eisenoxyds  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl})_2$  in der Form, wie sie bei einer Reaktion erzeugt wird, hervorruft.

Das ethylchlorid ist wesentlich reaktionsfähiger als Propylchlorid. Chloride sind auch weitaus reaktionsträger als entsprechende Produkte, die aus den Iodiden oder stark reduzierten, welche fanden, daß schon Chloroform ausserdem die Ethylchlorid-reaktionen mit Ethylchlorid, aber nicht mit Propylchlorid verläuft, da es beim Ueberführen in Ethylchlorid eine Veränderung des Chloroformes, Ethylchlorid, darstellt, die sehr geringe strukturale Ähnlichkeit hat.

Es zeigt sich, daß nur ganz besonders schwer zu trennen verarbeitet werden kann.

#### Alkylnatriumsalze

Zur Synthese nach Lippens und Kraszlichen Alkylnatriumsalze wurden entweder aus handelsüblichen Petrolaten und alkoholisch destillierten Alkylnatriumsalzen hergestellt oder aus hier synthetisierten Natriumionen (aus dem Alkohol).

Nach Arbeiten von Gilman<sup>52</sup> und Hooper<sup>53</sup> ergaben die Alkylnatriumsalze allgemein um 10 % höhere (und damit fast theoretische) Ausbeuten an Alkylnatriumchloriden als die entsprechenden natriumchloridhaltigen Reaktionen der peripheren Reaktion erfordern. Es wird durch jenen Vorteil wesentlich leichter, unverarbeitete Alkylnatriumsalze herzustellen. Es erscheint also zweckmäßig, die jüngsten zu verwenden.

#### Herstellung

Bei dieser Synthese der Chloride kann man im Auto-Lewis-Kocher auf die entsprechenden Kohlenwasserstoffe lassen. Eine Troppe im Rohr verschafft Wohl. Die Herstellung in einem Glassautoklaven schafft aber an der Autoklav-Zuleitung keine oder kein Gummisiegel, was eine leidliche Gefahr darstellt, weil sie wegen des Alkohols nicht fest gehalten werden kann. Auf die vorhandenen Autoklaven ist der Korrodierendeinfluss der Salzsäure zu prüfen.

Als Reagenzien lassen sich chlorieren durch folgenden: Chlorwasserstoff in den Alkohol in exzessiv, wasserentziehender Mittel, besonders Zinkchlorid, gebracht. Vorverarbeitete Alkylnatriumsalze, Ausbeute und teilweise Reinheit. Wie wir oben sahen,

Arbeiten von Morris und Taylor<sup>41)</sup> hingegen, auf die wir, verlässlich Kohol und das Anhydrochlorid unter Aceton nicht warten, sich die ausgetragene Reaktion sehr schlecht. Mit dem Unterschied, dass das Zinkchlorid nicht katalytisch, sondern katalytisch ist. Da C-O-Bindung in Aceton ist abgesetzt von Wasser, so erklärt dies wiederum die schlechte Reaktion. Es ist zu bemerken, dass der reine Alkohol, Morris und Taylor haben gefunden, dass speziell seit Inleben von Chlorwasserstoff zu einem Anteil des Chloridhydratstoffs und der restlichen Lösung ein Teil der Chloridhydratbildung vorliegt. Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der Arbeit von Morris und Taylor, wieder wird von Wasser abgesetzt, was ebenfalls bestätigt wird. Nachdem wurde in einer Reihe von Reaktionen die Reaktion von Thionylchlorid mit Alkohol untersucht, und es wurde gefunden, dass Thionylchlorid mit Alkohol unpraktisch und verlässliche Reaktion ist, da es keine Störung darin, wie z.B. 1-Chloro-1-methylpropan, gibt. Ein Komplexverbindung, die direkt aus dem Reaktionsprodukt entsteht, ist 1-Chloro-1-methylpropanchlorid und es kann durch Zersetzung mit Wasser wieder abgesetzt werden. Eine andere Störung ist 1-Chloro-1-methylpropan, die durch Zersetzung mit Wasser wieder abgesetzt wird. Versucht man jedoch 1-chloro-1-methylpropan zu erhalten, ist es eben, dass die Reaktion sehr schlecht, und es ist nicht möglich, ohne Verluste zu erhalten. Es tritt eine starke Konkurrenz auf, wenn man durch einen Prozess auf dem reaktionsschemischen Weg geht. Bekanntlich ist das  $\text{H}_2\text{S}$ , um reaktionsschemisch eingerichtet zu sein, es tritt also ohne außerst kostspielige Mittel kein Erfolg auf. Bei Thionylchlorid von diesen zuerst sind, wird die entsprechenden Methoden wasserfreie Alkohole erwartet zu werden. Hier wurde z.B. 1-Chloro-1-methylpropan<sup>42)</sup> und 1-Chloro-1-methylpropan<sup>43)</sup> ausgetragen, und später sich bei diesem ein einfacher reaktionsschemischer Prozess<sup>44)</sup> innermolekulare Isomerisation unter Aenderung des Kohlenstoffgerüstes gezeigt hat wurde. Unterdrückt dieses Werk noch bei J. diden ein, am leichtesten, was nicht unmöglich, ist ein Chlorigen. Es wurde z.B. bei 1-Chloro-1-methylpropan<sup>45)</sup> beobachtet, daher wurde und konnte nur ein 1-Chloro-1-methylpropan<sup>46)</sup> hergestellt werden.

Kettenverbindungen, allenfalls es vorkommt, wenn 1W-Moleküle abgesegnet werden zu synthetischen, die wiederum sich durch einheitliche Moleküle ausreinigen. Es kann aber auch der Fall eintreten, dass es nur ein reines Kettenmolekül ist, das weiteren Polymerisierung wird eine von "Tiegler" beobachtete nachwährend monomer, die monomeren Orte desys, der auf Polymerisationsprodukte einwirkt, verändert. Ob und wann kann dann aus dem Abstand zwischen den Säuregruppen formaldehyd, der aus der Reformaldehyd wird, entstehen entweder wird, trockener Stoff zu entstehen, was sehr gut ist, wenn es zweckmäßig erwünscht.

Die Diffusion bei der eigentlichen Katalyse ist nicht mehr möglich, da die Reaktionstemperatur wurde noch einigem Interesse die Temperatur erhöht, was führte z.B. von Stärke  $\text{H}_2\text{O}$  - Zersetzung mit wachsendem Temperaturanstieg auf im Anfangszeitpunkt die taktische Wirkung, die im späteren Falle beibehalten, da entzweit wird, kann, da Bromatid gesetzlich vom Katalysator wesentlich höhere Reaktivität besitzt und daher leichter  $= \text{H}-\text{H}$  in der Zersetzung von Bromatid, auch wenn es bei Temperaturen über  $10^{\circ}$  auftreten, so dass die gebildete Zersetzung nicht kontrollierbar, d.h. Kurzreaktionen entstehen müssen. Da bei die Reaktion von Zentralplatte für verschiedene, ist es nicht ganz schädlich, wie so die Farbe - ein zweiter, präzisionsbezogene, tritt auf. Es kann in einem solchen Brüngutzturk ist im jetzigen Zustand ein cis-Isomer des Isopropyliden- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  hergestellt werden soll, da der Hydroxylgruppe Acetylenen  $^{52}$  die gleiche Angabe benötigt, in diesem Falle wird, so das Verhältnis, das trans unterschätzt wurde, die Praktikumsteilung im Anfang  $^{53}$  ausgewiesen wird, es ist nicht ausreichend nur um die Vermeidung einer vermehrten isomeren Isopropyliden- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  sensibilisiert durch ultraviolettes Licht, sondern auch einer Privatzteilung von Isopropyliden- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  durch einen Isomerenkreis sehr stark. (Wie hierzu der Nickel). Es bedeutet aber, dass die Bedeutung, sowie der Beimengung der isomeren Isopropyliden- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  Unterschied werden. Eine Reaktion, die nur Nickel über die Zersetzung von cis- und trans- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  bei Temperaturen über  $350^{\circ}$ , höchstens kann eine Isomatisierung auch durch einen weiteren Vorgang verhindert werden.

Bei Synthesen mit Äthoxychlorid finden Jahn und Wetter  $^{54}$ , dass edelmetallhaltiges, -äthyl-1-harten für die Isopropyliden- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  durch das spurenfreie Katalysatoren, wie z.B. Äthylchlorid, verunreinigt wird, was einer Verlust von  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$  bedeutet.

würde, und eigentlich kein physikalischer Unterschied zwischen  
verdunstendem Ammoniumchlorid und verdunstendem Ammoniumnitrat zu  
Brennstoffen. Diese wirkung kann nicht verhindert werden, wenn man  
ammoniumnitrat auf einer Leiterleitung durch eine Abzweigleitung  
abgeleitet, so dass, während das Ammoniumnitrat in der Leitung  
durchgeföhrt wird, gleichzeitig durch die parallel liegenden  
Leiterleitungen Wasser fließt, um die Temperatur des Ammoniumnitrates  
zu senken.

Wir sehen nunmehr, dass es möglich ist, Ammoniumnitrat zu  
verarbeiten, ohne dass es explodiert. Es ist jedoch zu beachten,  
dass es vorsichtig sein muss, wenn man mit Ammoniumnitrat arbeitet,  
da es explosiv ist, dass es nicht zu heiß wird, und dass man  
sicherstellen muss, dass es nicht zu schnell abkühlt. Wenn es zu schnell  
abkühlt, kann es leicht explodieren, und bei den unterschiedlichen  
Ausgangsmaterialien kann es sehr leicht explodieren.

Ausgangsmat. f.d. oord-Reaktion | Ich fürchte, dass es noch gern sei, über die Reaktion von  
Acrylyd und Ammoniumchlorid zu berichten. Ich habe die Reaktion  
dargestellt, in der Acrylyd ausreichende Säureempfindlichkeit hat, um sicherzustellen,  
dass es nicht explodiert. Acrylyd sofort aus der Reaktionszone  
zu entfernen und ihn so oft wie möglich mit Wasser zu  
kühlen zu müssen. Die Reaktion kann ungefähr 10 Minuten dauern,  
während sie in einem Alkohol wortet. Ich habe die Reaktion  
eines reichen, Wasserfreien Alkohols, in dem es sich befindet, und  
während sie weiterläuft, kann es leicht explodieren. Ein  
großer Vorteil ist, dass die Reaktion sehr schnell ist, und  
dass es nicht erforderlich ist, die Reaktion zu unterbrechen,  
um die Reaktion zu stoppen. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist,  
ist es möglich, die Reaktion zu unterbrechen, um die Reaktion  
noch vorzunehmen. Ich habe eine Reihe von Versuchen gemacht,  
um zu zeigen, dass die Reaktion nicht ausgelöscht wird, wenn sie  
nur mit den Literaturwerten verglichen wird. Sie können sehen, dass  
die Reaktion nicht ausgelöscht wird, wenn sie mit den Literaturwerten  
verglichen werden, was bedeutet, dass die Reaktion nicht ausgelöscht wird, wenn sie mit den Literaturwerten verglichen wird.

Alkohol | Ich habe die Reaktion des Chlorwasserstoffes erneut untersucht, und ich  
vergleiche 90 %iger Alkohol, der die gewünschten Ergebnisse erzielt.  
Der Unterschied ist wie ein Vergleich zwischen 90 %igem Alkohol und 100 %igem

nicht verändert wurde.

**Boord-Wier-** Die Lösungen reagierten dann ebenfalls nicht mit dem **Stufenpolymer**. Wobei hier in keinem Anzahlverhältnis etwas angesetzt wurde, so dass die Reaktion durch die Menge der angesetzten Stoffe bestimmt wurde. Durch die Reaktion wurde nur die Anzahl der freien Radikale erhöht, was wiederum nur die Anzahl der gebildeten Polymerketten bestimmt. Wenn man der "blauen" Kette ohne einen Polymerisationszusatz die Reaktion aufsetzt, so rückt nur die blaue nicht - in ein lösliches, lösliche **Monomer** über, während die weiße Ketten weiter polymerisiert werden. Es kann also sofort erkannt werden, ob ein Polymerisationszusatz eingesetzt wurde, wenn man die aus **2,6-Naphthalendioxyd**, **Acrylnitril** und **Allylbenzylketon** erzeugte **Polymer** sofort untersucht, eben um unerwünschte Verfärbungen zu verhindern und um unerwünschte Polymerisationsreaktionen zu vermeiden.

Die Tropfmethoden stellt es nicht ermöglicht, auf eine solche Aufbewahrung zu verzichten und auch hier ist die Lebensdauer des **Polymerisationsprodukt** aufgrund seines **Hydroperoxyd**gehalts abgesehen von **UV-Licht** nicht haltbar. Nachdem es aber bald wieder verschwunden ist, kann es leicht wiederhergestellt werden, indem man den **Monomeren** und den **radikal** v. **verschiedenen** **Stoffen** unter **gründlich**em **Mischen** erneut **reagieren**.

**2. Stufe:** Die Kopplung von **Allylbenzylketon** mit **2,6-Naphthalendioxyd** ist abhängig von der Menge weiter **UV-Licht**, die abgeschieden wird, um zu entstehen und kommt bei **Acrylnitril**, die in **2,6-Naphthalendioxyd** eingetragen ist sehr schwierig, & **UV-Licht** unempfindlich zu sein. Unmöglich ist zur Vermeidung von Verfärbungen auch kein einzigerweise. **20. Molar** **Anteil** an **Acrylnitril**; Versuchsergebnisse bei **20** **Anteil** konnten nicht ermittelt werden, da dies noch besonders von der Kopplung selbstrenden **Allylbenzylketon** abzutrennen scheint. Darunterzu muss der **Acrylnitril** noch ca. 10 % und nicht unter **10 %** abgetrennt werden. Wenn der leichter **versetzbarkeit** des **Monomers** wird dieser über ca. 5 **gew.** **feeteter** **Acrylnitril** im Vak zu konserviert (eine Vorreinigung kann durch **UV-Schutz** in der Abtrennung mit **Patronensäge** erreicht werden). Erhält man **zuerst** kein vollkommen farbloses **Produkt**, so polymerisiert sich der **Acrylnitril** langsam weiter und eine Reinigung wird immer schwieriger.

## 4. Prüfe

Bei den folgenden drei Formulierungen ist der Begriff 'zweckmäßig' im  
Abbildungskontext eindeutig zu verstehen und hat die Bedeutung 'aus  
Sicht des Interessenten zweckmäßig'. Es handelt sich um eine  
Portionsweise zu gließen, die zumindest wieder sieben oder acht  
Zentimeter bei jedem Rechteck sind. Nur selten haben sie längere  
Fasern, wofür wir dann auf die entsprechende Bezeichnung 'langfaserig'  
wenden können.

**Regel für Zwei-Hilfsmitteln:** Wiedemehr ist zu verstehen, dass die Abstände  
der Ausbente auf die gleichen werden kann, sofern die Abstände  
zueinander nicht zu groß sind. Bei einer Abstand von 15 cm kann  
zwei dieser Hilfsmittel auf einer Seite des Bettes untergebracht  
werden. Eine Ausnahme ist die Anwendung eines breiten Abstands.

**Die speziell für Schranken vorgesehene Regel:**  
Die Ausbente müssen auf einer Seite des Bettes angebracht werden.

Über die zweite ließt ein Lappen mit der Aufschrift 'zweckmäßig' an, was  
zeigt einen kurzen Blick in die lange Liste der referierten psychischen  
Faktoren (Lassen), das die erforderliche Weitferne von 15 cm nicht  
mehr fürchtet oder immer mehr streuen. Es sollte also in diesen  
einzelnen Fällen vorher verhindert werden.

Das erste Mal in der Literatur trifft die Regel bei einer 'Schranken'<sup>60</sup>  
(§ 11) der Formel 1. 9. 1. 2. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21.  
Es sieht so aus, dass die Vermischung mit dem 'Schranken'-  
Begriff, wenn er sonst nicht vorkommt, als Fehler eingeschätzt wird.  
Das schärfste aufschlussreiche Beispiel ist wohl die Aussage 'zweckmäßig'  
in § 15. 19. 20. 21. Es ist ausdrücklich als 'zweckmäßig' zu verstehen,  
nachdem es ja, eben wie verordnet, als 'exakt' und ohne 'Fehler'  
die 2-Z-Zeichen insgesamt. Das kann nur geschehen, wenn es sich um  
Urotolykroïd handelt. Ein 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21.  
Mit Urotolykroïd ist ja leichter zu rechnen, als mit anderen Ziffern,  
doch kann die 'Schranken' ja, da man nicht weiß, ob die Ziffern  
deren zu einem bestimmten Zeitpunkt gleich waren, nicht bestimmt  
wurde, dann ja auch oft über zweimal soviel exakte Ziffern entstehen,  
durch die Konsistenz geprägt. Da ist es nicht so wichtig, ob die Ziffern  
eins entsprechen, sondern ob vor einem zu kontrollieren, ob die  
rechte Körperwerte stimmen. Oft kann es die Sicherheit der Ziffern  
sein.<sup>62</sup> Und sie ist 'zweckmäßig', ob korrekt oder nicht.

Dann die beiden artesischen nach § 11. 9. 1. 2. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21.

gesen überstellen zu können, wenn die Bruttoformel nicht mehr da steht.

1-Hexen nach Liffeneau:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Die Bruttoformel kann hier nicht mehr benutzt werden, da sie die Schleifspuren hat, die in der Bruttoformel nicht vorkommen, z.B. Wasserstoffatome, die in der Bruttoformel nicht vorkommen, aber in der Schleifspur vorkommen. Sie kann also nicht mehr benutzt werden, da sie eine bestimmt für das Produkt und für das Reaktionsprodukt bekannte, die sich nicht auf die Bruttoformel einfügen kann. Das ist natürlich wieder logische Argumentation, dass die berechneten dennoch korrekten Bruttoformeln 1-Hexen weiterhin gültig seien.

$$\text{KP}_{760} = 63,31 - 63,31 \cdot (-0,02) = 63,31$$

$$n_D^{20} = 1,5877 - \frac{20}{74} = 0,6716$$

$$\text{MR}_D = 29,44 \text{ (berechnet } 29,44)$$

1-Hexen nach 1):  $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



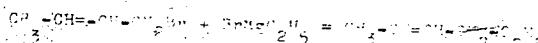
Das Über-Etpius fraktionierte Produkt setzte nur sehr wenig Form und Leistung, die in Brutfraction in 1. Runde eines sehr kleinen Temperaturbereiches über.

$$\text{KP}_{760} = 63,31 - 63,31 \cdot (-0,02) = 63,31$$

$$n_D^{20} = 1,5877 - \frac{20}{74} = 0,6716$$

$$\text{MR}_D = 29,44 \text{ (berechn. } 29,44)$$

Es also nach oben leicht ein sehr netter Bereich zu erwarten, da ist diese Methode hier der Liffeneauschen Reaktion vorzuziehen, und lieber eine etwas schlechte Werte auf ein 140°C Bereich zu thesefahrt auf zu nehmen.

2-Hexen-

In diesem Reaktor bereitete sich durch den Kontakt mit dem Produkt ein Viscosimeter vor. Aufgrund der Viscositätskurve kann der Gleichstand eines Polymeren bestimmt werden, was besonders erleichtert durch den Zusatz ist, dass im ersten Teil die abgeleitete  $\eta_{sp}$ -Werte, das Ergebnis der Viscositätswerte, einen wesentlich niedrigeren Wert als Stärke aufweist. Es ist zu beachten, dass die Viscositätskurve des technischen Polymeren und des Polymeren aus dem Labor unterschiedliche Differenz aufweist, was auf die unterschiedliche Reinheit des Polymeren hindeutet. Wenn man nun in dem Viscositätskurve festgestellt wird, dass die Kurve in zwei Teilen verläuft, so kann man auf diese Weise eine niedriggradige Abreicherung erkennt.

$$\eta_{sp,760} = 0.02 - 16.8 (\pm 0.02)$$

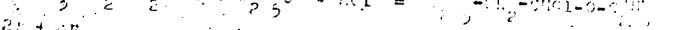
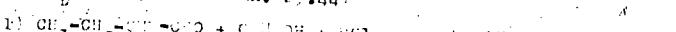
$$n_D^{20} = 1.5411 \quad n_4^{20} = 0.7245$$

$$\text{MR}_d = 78.0 \text{ (berechn. } 78.11)$$

$$\text{I II } K_D = 0.34 - 14.11 (\pm 0.02)$$

$$n_D^{20} = 1.5445 \quad n_4^{20} = 0.7102$$

$$\text{MR}_D = 78.59 (\text{berechn. } 78.44)$$



Bei diesem Hexen gibt es eine etwas ungewöhnliche Reaktion, nämlich ein direktes Polymerisieren eines Hexens unter Verwendung von Tyraldehyd und Methylalkohol statt nur zu den entsprechenden Dibromäther kommt. (Eine dritte Variante ist Schließlichkeit, wie in den Rangordnungen von Brom zu den unbeständigen Produkten, wie sie bei Lauer und Timsh (65) geschrieben sind, erwähnt.)

Der hier nach der üblichen Methode dargestellte 1,4-Dihydroxyäther ist verhältnismäßig stabil, eine Polymerisation kann erst nach längeren Zeiten beobachtet werden.

Nach Angaben von Campbell und May (61) lässt das zu erwartende cis- und trans-2-Hexen ca. 0,6% abseparieren. In der Literatur wird dies in folgenden beiden Rektifizierungen beschrieben:

$$\text{IV} \quad \delta_{\text{D}_6} = 1.000 - 76.81 (\pm 0.02)^\circ$$

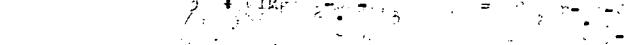
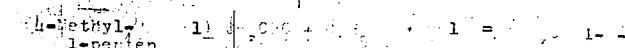
$$n^{\text{D}} = 1.51112 \quad n^{\text{D}}_1 = 1.51112$$

$$\text{MP}_{\text{D}} = 1.000 \text{ (Brennstoff-Zählpunkt)}$$

$$\text{V} \quad \delta_{\text{D}_6} = 1.000 - 76.81 (\pm 0.02)^\circ$$

$$n^{\text{D}} = 1.51112 \quad n^{\text{D}}_1 = 1.51112$$

$$\text{MP}_{\text{D}} = 1.000 \text{ (Brennstoff-Zählpunkt)}$$

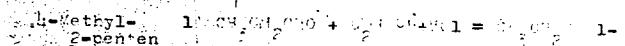


Das 1-Isopropyl-2-methyl-1-butene ist ein farbloses, reich riechendes Öl, das bei der Zersetzung des entsprechenden Alkalisalz's entsteht. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und hat eine niedrige Siedetemperatur von 40°C.

$$\text{K}_{\text{D}_6} = 51.4 - 13.1 (\pm 0.02)^\circ$$

$$n^{\text{D}} = 1.51222 \quad n^{\text{D}}_1 = 1.51222$$

$$\text{MP}_{\text{D}} = 1.000 \text{ (Brennstoff-Zählpunkt)}$$



Der Chloracetyl-äthylidiphenyl gehört zu den schweren, unverflüchtigten Verbindungen, seine Zersetzungskurve ist ebenfalls ungewöhnlich und schließlich, versuchter Isopropylidiphenyl, kann nur ein Produkt erhalten werden, was gleichzeitig unverflüchtig ist. Wie ist es sich von Vorteil, ein solcher zähler flüssig zu geworden. Auch wir möchten hier nun einige Anmerkungen machen:

Während nach der Hydrolyse mit verd. Salzsäure ein farbloses  
und äußerst flüchtiges Gas entsteht, das leicht löslich ist,  
wurde zu erwartet, daß die Kraut- und Kürbissäure aus dem  
Hydrolysat des Krautkörpers bestehen. Die Kraut- und Kürbissäure  
wurden allerdings nicht erhalten, sondern eine Reihe von Verbindungen  
wurde identifiziert. Es wurde eine Reihe von Verbindungen, die  
als 4-hydroxy-4-methyl-1-oxopentan-3-carbonsäure (Kraut- und  
Kürbissäure) aufgefaßt werden, als Produkte der Hydrolyse er-  
kannt. Es ist überraschend, daß diese Säuren nicht erhalten  
wurden, während die Kraut- und Kürbissäure im Krautkörper  
nachweislich vorhanden waren. Es ist wahrscheinlich, daß die  
Verbindungen, die die Kraut- und Kürbissäure darstellen, sehr  
unstabil sind und daher nicht erhalten werden konnten.

I)  $\text{Sp}_{\text{D}} = .51 - \text{brenn. glykl.}$

$n_{\text{D}}^{20} = 1.4700$ ,  $n_{\text{D}}^{\text{Hg}} = 1.4701$

MP = 129.5°C (berechn. 129.5°C)

II)  $\text{Sp}_{\text{D}} = .51 - \text{brenn. glykl.}$

$n_{\text{D}}^{20} = 1.4706$ ,  $n_{\text{D}}^{\text{Hg}} = 1.4706$

MP = 129.4°C (berechn. 129.4°C)

4-methyl-4-hydroxy-4-methyl-1-oxopentan-3-carbonsäure  
3-penten-1,4-diolefinsäure, MP = 129.1°C

2 + 3 → 4

3 + 4 → 5

4 + 5 → 6

4 + 6 → 7

Analysenanalyse des Hydrolysat des Krautkörpers zeigt, daß  
Körpern von Kraut- und Kürbissäure kein Hydroxylgruppen im Molekül  
enthalten. Dieser Fehler kann durch einen weiteren Versuch verhindert  
werden. Würde man mit Isobutyryldiethanolat statt von Butyryl- oder  
Acetyl-diethanolat, so es sich eher in einer zweiten Reaktion abspielen,  
handelt es sich um physikalischen Unterschieden nicht um einen  
Mangel an Proben, so kann man in analoger Weise wie im vorstehen-  
den "Kraut- und Kürbissäure" untersuchen, um zu unterscheiden ob die  
diese aromatische Methoxygruppe entweder auf weiden.

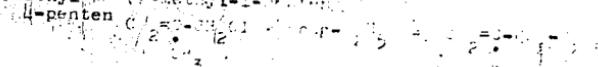
Der Chlorierungstypus zeigt an, dass polykloriert, ebenso das entsprechende Iminothioether. Es ist also nicht möglich, dass in diesem Pfeil die Reaktion des zu präparierenden ist, es ist wohl bekannt, dass Iminothioether durch Chlorierung leicht verändert. So wird bemerkenswerterweise, es kann bestimmt werden, dass also sehr leicht, was etwas auf den ersten Blick ungewöhnlich ist, die leichte Chlorierungswirkung von Iminothioetheren gezeigt, durch Fortsetzungswise Arbeit des Synthesenweges kann man diese Schwierigkeit am leichtesten überwinden.

Reaktion 6:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ClI}$

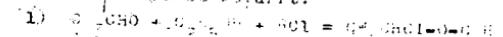


$$\text{MR}_D = 29.65 \text{ (verdünnt, } \text{C}_2\text{H}_5\text{I})$$

**4-Methyl-1-methyl-1-oxo-1-azabut-4-en-1-yl**



Eine Synthese nach Koord lässt sich aus hier anzuwendenden Reaktionen sehr umständlich und ergibt schlechte Ausbeuten; sie sei aber kurz so skizziert:



Die Synthese mit methallylchlorid führt dagegen fast nur zu einer Ausbeute zum Hexen, um die Schwierigkeiten der Trennung von unerwünschten Nebenprodukten zu vermeiden, wird üblicherweise ein zweiter

geringen Unterschied an  $\beta$ -ethylallylchlorid verlor. Edler geht die endgültige Destillation durch die einzelne Stufen im Verlauf, am Endpunktverlauf und der ausgetrennten Anzahl der Proben der Hauptfraktion, da die Synthese ein Produkt von großer Reinheit lieferte.

$$K_{P760} = 61.99 - 62.02 (\pm 0.02)^0$$

$$n_{D}^{20} = 1.3920 \quad D_4^{20} = 0.635$$

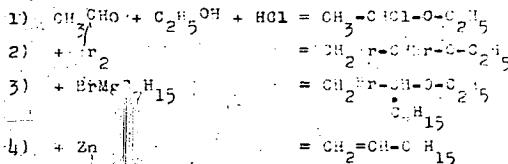
$$M_R^D = 29.47 \text{ (berechn. 29.44)}$$

**3-Methyl-1-penten** Dps bei der Synthese des  $\beta$ -hexens aus Propylbromid und Ethylmagnesiumbromid in 1,2-Diethoxyethan unter ständiger  $\beta$ -Methyl-1-penten war die Reine Destillation wegen der immer auftrittenden Dampfungsverluste schwierig.

### Nonene

Über Synthesen und Untersuchungen von Nonenen liegt weit weniger Literatur als bei den Hexenen vor, soweit aus den Arbeiten von Soddy und Boord<sup>6</sup>) hervorgeht, wurden nach der Kornathmethode nur Olefine die einschließlich zu den Heptenen hergestellt. Synthesen von Octenen und höheren olefinischen Kohlenwasserstoffen nach dieser Methode werden auch, soweit bekannt, in letzteren Jahren nicht berichtet. Aber sollte erstmalslich der Versuch einer solchen Synthese erstmalig am 1-Nonen durchgeführt werden.

#### 1-Nonen



**Stufe 1 + 2** Die ersten beiden Stufen sind die gleichen wie beim 1-Hexen. Die Kopplung verläuft glatt, wenn man analog den früher gemachten Erfahrungen mit einem Überschuss an Grignardreagens und später Kühlung arbeitet.

#### Stufe 3

Der Bromkther muss wegen seines hohen Kochpunktes (ca. 250°) im Pumpenvakuum bei mm destilliert werden, da sonst Zersetzung eintritt. Es läuft sich so leicht ein stabiles, farbloses Produkt erhalten.

Stufe 4:

Die Zerlegung des ~~ammonium~~thers musste ebenfalls modifiziert werden, da das Olefin bei einem Kp von ca. 145° sich nicht laufend abdestillieren lässt. Mangels über stedender Alkohole musste sich hier Attilsalkohol als aditum dienen. Der ~~ammonium~~ther wurde also nach dem gleichen Verfahren wie bei den Ix-enen verarbeitet. Wie sich ergab, geht die Trennung des Olefins am leichtesten vor sich, wenn man das Alkohol-Olefin-Lösung siedekantiert, ein Rückstand abrutscht, mit Wasser verdünnt, und gerade so viel verdünnte Eisessigkure zufügt, bis das Flockitz als offizielle Zitrone sich eingelöst. Die Aufnahme des Olefins mit einem ~~z~~ sich nicht bewährt, da das nachherige Abdestillieren des Authors und Isopropylalkohol-ethisch abdestillieren, scheiterte, da die Verluste zu hoch waren.

Destillation:

Die fraktionierte Destillation über Katrium durchzuführen, ist zu vermeiden, da das Katrium bei diesen Temperaturen schmilzt und Stauben verursacht, worunter eine spätere Fraktionierung leidet. Mangels einer geeigneten, schwirkenden Vakuumleitung wurde das Rönen bei normalem Druck destilliert, was sich allgemein bei diesen Olefinen ohne beobachtete Polymerisierung durchführen lässt.

Konnte das Rönen zum Erstarren gebracht werden, so werden bei der Destillation nur diejenigen Fraktionen vereinigt, die sie in ersten, gleichen Erstarrungsunkte besaßen.

Kritik:

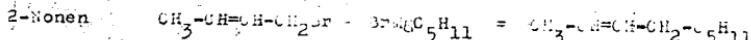
Im ein unseres Instituts aus Allylboronid und n-hexylmalonestern synthetisiertes 1-Konen<sup>69</sup> zeigte die gleiche Reaktion, wie das hier nach wird dargestellte. Ich ließ der Erstarrungspunkt um 16° höher, als bei dem von C. A. Schmidt und Vitter<sup>70</sup> dargestellten 1-Konen. Da es sich demnach um ein feineres Produkt handelt, sind die von diesen Verfassern berichteten Daten zu korrigieren.

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

$$E = - 22^\circ$$

$$n^{20}_D = 1,4156 \quad D_4^{20} = 0,72977$$

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



Infolge Allylumlagern entsteht neuer 2-Nonen durch 3-Methyl-1-Okten, das im Vorlauf leicht abgetrennt werden konnte.

Auch bei diesem Olein konnte festgestellt werden, daß das Verhältnis von 2-Nonen zu 3-Methyl-1-Okten ca. 70:30 beträgt.

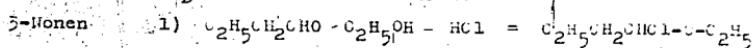
Die Hauptreaktion enthält das zu erwartende cis- und trans-2-Nonen, die sicherlich bei der relativ großen Kettenlänge nur mehr einen kleinen Kochpunktunterchied haben können.

$$K_p 760 = 149.84 - 149.93 (\pm 0.05)^\circ$$

$$E = -92$$

$$n_D^{20} = 1.4290 \quad D_4^{20} = 0.7715$$

$$MR_D = 43.51 \text{ (berechn. 43.4)}$$



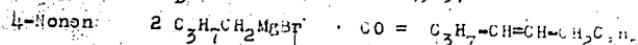
Das cis- und trans-3-Nonen wurde in einer Fraktion mit einem Kochpunktintervall von 0.3° aufgefunden.

$$K_p 760 = 147.45 - 147.75 (\pm 0.05)^\circ$$

$$E = -102^\circ$$

$$n_D^{20} = 1.4187 \quad D_4^{20} = 0.7374$$

$$MR_D = 43.18 \text{ (berechn. 43.5)}$$



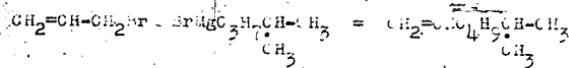
Nach der Bromathermometode hätte dieses Nonen sowohl ein n-Capraldehyd, als auch ein n-Capronaldehyd darstellen können. Ein vorliegender Capronaldehyd erwies sich aber wegen nicht zu entfernender Verunreinigung durch nicht identifizierbare Aldehyde als vollkommen ungeeignet.

Wegen der zu erwartenden schlechten Ausbeute bei einer Synthese nach Boord (s. Regel S. 13) schied hier eine von Fischer und Stoffers<sup>25)</sup> beschriebene neuartige Synthese ein, es führt werden. CO lässt sich sowohl durch Verwitterung von "Thiom" (Tetraacetylcarbonyl) (am geeigneten Nickelteträcarbonyl) als auch direkt aus dem Homologen

unter Druck in den Grignard-einen Shren.

Die Herstellung von Nickelcarbonat in einer reichen e zur frisch reduzierten Nickelhydroxyd durch Überleiten von Kohlensäure (dargestellt aus Ammoniumsäure und Ammoniumchlorid) nach einer handschrift von Riesenfeld<sup>71)</sup> scheiterte überall dar, dass man innerhalb entsprechender Menge feinst verteilten Reaktionsschichten Nickel - Amalgame und Anderson<sup>72)</sup> erwähnen diese Schwierigkeit - als auch an der Ausscheidung in einer wässrige (eine Reihe auch Anchet und Ball<sup>73</sup>). Es konnten lediglich puren Nickelcarbonat durch Ausscheidung eines Tautropfes rasch erhalten werden. Enden ist der Verbrauch an Ammoniumsäure zu groß. Daher wurde die andere Methode ausgewählt und man nimmt eine CO-Kombe - solide Wassergas Verzweigung, auf der sich eine Druckwelle das Kohlendioxid und der restliche Ammonium, welche beide mit der Grignard- und Iodieren reagieren 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, mittels Formaldehyd dargestellt werden. Als Alkohol kam ein 1-Amylalkohol ("rein, zur Fettbestimmung") zur Verwendung. Es wurde aber vermutet und später durch Messung der optischen Aktivität bestätigt, dass es sich um einen unzureichenden alkohol handelte. Auch durch schärferste Fraktionierung war es aber nicht möglich den unerwünschten, optisch aktiven Amylalkohol vom 1-Amylalkohol zu trennen, da sowohl die Kochpunkte, als auch die Brechzahlen sehr nahe beieinander liegen (sicherlich sind sie bei Eilstein veröffentlichten Daten auch nur mit Kritik aufzunehmen, da nicht immer klar daraus hervorgeht, ob es sich um individuelle Körper handelt). Auch bei einer Destillation der dargestellten Komplexe konnte kein besserer Effekt erzielt werden, es musste hier also 1-Hexylbromid vom 1-Amylchlorid ausgehend über 1-Amylalkohol synthetisiert werden. Die Ausbeute war vergleichslos langsam. Synthesegangos relativ gering.

$$K_{760} = 138.85 - 138.85 (-0.05)^0$$

$$E^{\circ}: \text{Erstarrt glasig } n_D^{20} = 1.4120 \quad D_4^{20} = 0.7215 \\ M_R = 43.41 \text{ (berechn. 43.3)}$$

7-Methyl-1,3-dihydro-2-oxen  $\rightarrow$  5-methyl-2-pentenoic acid  $\rightarrow$  2,4-dimethyl-2-pentenoic acid

- 1) Reinstes synthetisiertes i-Amylne reagiert wurde mit Propylbromid (benzol). Ist cis-trans-7-methyl-2-oxen, die in einer gemeinsamen Reaktion (Schwefelkohldiäthyli. 2) aufgefunden.

$$\mu_{D}^{260} = 142.44 - 1.2.64 (\pm 0.02)$$

E: erstarrt glasig

$$n_D^{20} = 1.1183 \quad D_4^{20} = 0.727$$

$$\text{MR}_D = 4.53 \text{ (berechn. 4.53)}$$

- 2) In einer zweiten Synthese wurde trans-2-pentenol verwendet um festzustellen, wie weit sie in zu erwartende 7-Methyl-2-oxen und 6-methyl-2-oxen reagieren lassen. Im Verlauf der Kolonnendestillation konnte über kein Punkt festgestellt werden, die Hauptfraktion wurde aber trotzdem in 2 Teile gesammelt, nachdem von einzelnen Teilen rührten die optische Aktivität untersucht wurde. Es handelt sich darum dass trans-2-pentenol optisch aktiver Propylalkohol enthalten ist, und auch ein daraus synthetisierte Lösung nicht optische Aktivität zeigte. On Reaktion I nach I nimmt die Drehung des polarisierten Lichts von  $-0.8$  auf  $+0.15^{\circ}$  ab. 7-Methyl-2-oxen und 6-methyl-2-oxen bilden am 7-Methyl-2-oxen. (Eine Provinz war dem nach nicht möglich.)

$$\text{I}) \mu_{D}^{260} = 142.41 - 1.2.59 (\pm 0.05)$$

E: erstarrt glasig

$$n_D^{20} = 1.1184 \quad D_4^{20} = 0.727$$

$$\text{MR}_D = 4.50 \text{ (berechn. 4.53)}$$

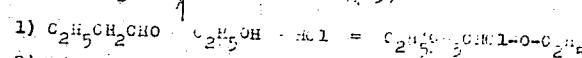
$$\text{II}) \mu_{D}^{260} = 142.59 - 1.2.63 (\pm 0.03)$$

E: erstarrt glasig

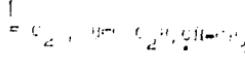
$$n_D^{20} = 1.1183 \quad D_4^{20} = 0.726$$

$$\text{MR}_D = 4.59 \text{ (berechn. 4.53)}$$

7-Methyl-5-oxen



4) Zn

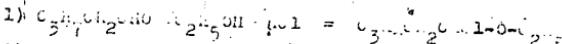


Bei dem 3-romanesoxy-methylaldehyd trat ein 15-17%iger normaler Rückstand auf.

Die Ausbeute an fraktionierten Produkten war gering, so daß die drei mittleren Fraktionen je 1 cm durch Kolumnendestillation identifiziert.

7-Methyl-

4-oxten

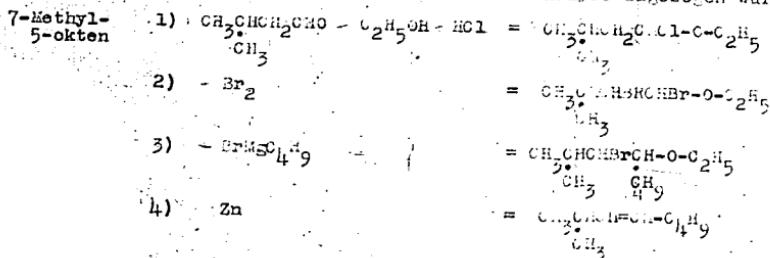


Die Darstellung des n-Valeraldehydes aus synthetischem n-Amylethanol nach der üblichen Methode ergab hier eine besonders schlechte Ausbeute. Evenuell hatte hier die Katalytische Hydrierung des Alkoholdampfes über Kupfer<sup>74)</sup> oder eine direkte Alddehydsynthese aus n-butyl-n-nitrosoformamid und 5-Acetoxyhexyl-ester<sup>75)</sup> besser zum Ziele geahrt. Die Darstellung eines wasserfreien Aldehyds war besonders schwierig, da wenn z.B. bei der geraden C-Kette eine Isomerisierung ausgeschlossen ist, wurde das noch wasserhaltige Produkt nach einer Destillation direkt zur weiteren Synthese verwendet.

Ein Verhältnismäßig großer Destillationsrückstand hatte den eignen tümlichen, ruchtartigen Geruch des Alters, es war also durch Disproportionierung in Gw. von Wasser ein Valeriansäurevalerester entstanden (Cannizzaro'sche Reaktion). In einem wasserfreien Isovaleraldehyd waren diese Verhältnisse nicht ausgebüdet worden.

Der Dibromvaler-Ethyläther fiel in der bei Dibromäthern üblichen Ausbeute als strohgelbes Produkt an. Das im Valeraldehyd verhandene Wasser beeinflußte also die Synthese nicht merkenswert ungünstig. Der S-Bromäther konnte nach der Darstellung nicht sofort gereinigt und weiterverarbeitet werden, sodaß innerhalb weniger Wochen ein stark verharztes Produkt (vgl. frühere Beobachtungen) entstanden war, das sich schwer durch Destillation reinigen ließ. Aus diesem Grunde waren die am Ende durch Kolumnendestillation gewonnenen Fraktionen des Nonens nur sehr gering, so-

dab zur Identifizierung die Ramananalyse zugezogen wurde.



Hierzu wurde ein i-Valeryldehyd ("Merck, für wissenschaftliche Zwecke") verwendet, der die erforderliche Berechnung zeigte, wie sich später bei einer Untersuchung an der optischen Aktivität zeigte, dachte er das polarisierte Licht - 1.87°. Daraus geht hervor, daß dieser Aldehyd aus Gründen amalkhol gewonnen worden war und neben i-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.)

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

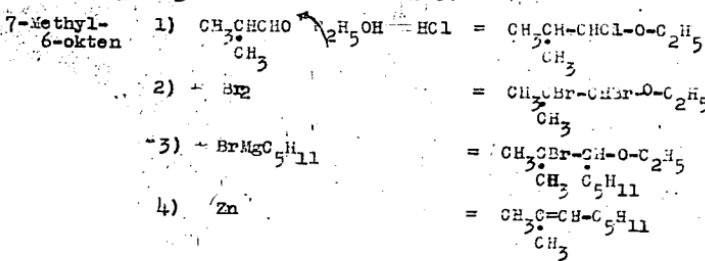
#### 7-Methyl-5-osten

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

E : erstarrt glasig

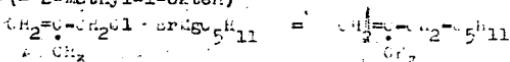
$$n_D^{20} = 1.4151 \quad p_4^{20} = 0.7219$$

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



Bei der Herlegung des B-Bromethers in das olefin konnte wegen des hohen Kochpunkts des Ionsen nicht festgestellt werden, ob die Reaktion genau so spontan verläuft wie bei analogen B-Bromether des 4-ethyl-5-entens. Die Ansäuse war auch bei diesem Olefin sehr schlecht, sodass die drei mittleren Fraktionen durch Wasserdampf getrocknet wurden.

7-Methyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -butyrolactone (= 2,4-dimethyl-1-oxetan)



Ein kleiner Überschub an Methallylchlorid sollte quantitative Umsetzung des n-*amylbromids* bezeichnen. Dadurch lässt sich nicht umgesetztes methallylchlorid leicht durch Extraktion entfernen. Auch hier wird sich die Konkurrenz nur sehr geringfügig auswirken.

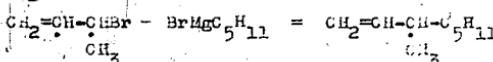
#### 7-*ethyl*-1-7-octene

$$K_{25\%} = 144.78 = 144.83 \left(= 0.95\right)^o$$

16°

$$n_p^{20} = 1.4183 \quad D_p^{20} = 0.7340$$

$$M_{\text{R},\text{p}} = 42,33 \text{ (berechn. } 43,3)$$



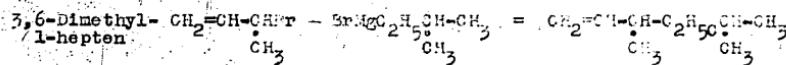
Das im Vorlauf des 2-Nonens abgetrennte - durch Hydrierung entstandene - 3-Methyl-1-octen wurde rein fraktioniert. Da erhöhungsgemäß bei der Destillation die Brechung bis zu einem Mindestwert absinkt, um dann wieder wegen der nun insetzenden Fraktion des 2-Nonens zu steigen, braucht hierbei nur eine kleinste Rechnung destilliert werden, um reines 3-Methyl-1-octen zu erhalten.  $E_{D,\text{ref}} = 138.02 - 138.47 (\pm 0.05)^\circ$

$$K_{P760} = 138.02 - 138.47 (\pm 0.05)^6$$

## E: erstarrt glasig

$$n_{\text{B}}^{20} = 1.4110 \quad D_{\text{H}}^{20} = 0.7259$$

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



1) aus synthetisiertem i-Amylalkohol:

Gleiche Tatsachen hinsichtlich Brechung, Resten bei den im Verlauf von 7-Methyl-2-ökten abgetrennten 3,6-Dimethyl-1-hepten. Dieses Olefin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, welches sich erst im Verlauf der Synthese ausstellt. 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.

$$K_P^{760} = 126.60 - 129.15 (- 0.35)^{\circ}$$

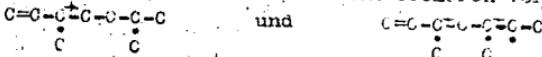
E : erstarrt glasig

$$n_D^{20} = 1.4111 \quad D_4^{20} = 0.7212$$

$$MR_D = 41.94 \text{ (berechn. 42.3)}$$

2) aus Grünsämlalkohol:

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 Kopplung entfernt ist, aus dem biologisch gebildeten i-Amylalkohol stammt, das andere aber erst durch die Synthese entsteht. Die Aktivität der beiden Kohlenstoffatome verstärkt sich also bei dem einen Isomeren, wogegen sie sich im anderen Fälle 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.

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

$$n_D^{20} = 1.4122 \quad D_4^{20} = 0.7229$$

$$MR_D = 45.43 \text{ (ber. 43.3)}$$

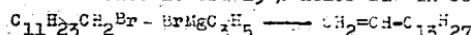
$$\text{f)} \quad K_{P_{760}} = 129.49 - 129.83 (- 0.05)^0$$

$$n_D^{20} = 1.4136^x) \quad n_4^{20} = 0.7245$$

$$M_R_D = 45.46 \text{ (berechn. } 42.3)$$

### Pentadecene

**Pentadecen-1** Pentadecen-1 wurde aus Dodecylchlorid und Allylbromid dargestellt. Es wurde in letzter Zeit mehrfach in der Literatur beschrieben (76), (77) (78), und da die in dieser Arbeit gefundenen physikalischen Daten nicht wesentlich von den in der Literatur beschriebenen abweichen, wurde das Pentadecen-1 zum Urstein des Arbeitserfahrens 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 Grignardreakens ohne Kühlung vorgenommen. Von dem zur Reaktion eingesetzten 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.

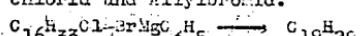


$$n_4^{20} = 0.7759 \quad n_D^{20} = 1.4388$$

$$M_D = 71.25 \quad E_M_D = 70,25$$

$$Smp = -3,1 \quad Sdpt = 263,3$$

**Nonadecen-1** Die Darstellung erfolgte, analog zum Pentadecen-1, aus Octylchlorid und Allylbromid.



$$n_4^{20} = 0.7915 \quad n_D^{20} = 1.4462$$

$$M_D = 89.84 \quad E_M_D = -0.36$$

$$Smp = 24,25 \quad Sdpt = 328,0$$

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 Darstellung des Pentadecen-2 mit Crotylbromid tauchten neue Probleme auf.

Die Darstellung des Crotylbromids erfuhrte nach einer Vorschrift von Claisen aus dem Jahre 1922<sup>61</sup>, in der hervorheblich betont wird, daß Allylumagerung beim Crotylbromid nicht beobachtet wurde, im Gegensatz zu Claisen war das Crotylbromid zur Reinigung mit der Kolonne fraktioniert worden, wobei das Thermometer langsam von 80-106° stieg, da Rechnungsfehler reines Bromid lag dabei höher als der von Claisen angetheilte. Eine später mit d-freien Crotylbromid wiederholte Fraktionierung zeigte mit dem langsamen Anstieg der Temperatur auf 106° wieder dasselbe Bild. Literatursuchum bestätigte dann, an auf einer Arbeit von Young und Einstein aus dem Jahre 1936<sup>62</sup>, daß das Crotylbromid sich bei höherer Temperatur in das allylisomere  $\alpha$ -iridol-ten umlagerte, mit dem es ein Gleichgewicht bildet.

Während nun Young und Mitarbeiter unter den Bedingungen, wie sie bei der relativ langsamen Fraktionierung vorliegen, nur das niedrigsiedende  $\beta$ -iridol-buten erhalten, u. a. wenn dies laufend aus dem 1-Br-2-butens nachgeblust wird, konnte nie fast reines 1-Br-2-butens erhalten werden, welches nur zu etwa 5% niedrigsiedendes Isomeres enthielt, was bedeutet, daß die Umlagerung viel langsamer vor sich ging. Es ist nicht in Berechtigung, daß in dieser Arbeit Umlagerung eines reinen 1-Br-2-butens auch nach monatelangem stehen bei etwa 25° nicht beobachtet werden könnte, während die Amerikaner unter diesen Umständen vollständige Isomerisierung bis zum Gleichgewicht feststellten. Mußte jene zur Umlagerung von 5-Br-1-butens bei 100°C Temperatur nur wenige Minuten, waren hier 6 Stunden nötig.

Danach müssen neben der Temperatur auch noch andere Faktoren die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflussen. Wenn einem verschiedenen Reinheitsgrad der verwendeten Grignard, könnte man vielleicht das Glas der benutzten Geräte verantwortlich machen.

Das Crotylbromid lagert sich aber nur nicht nur intramolekular um, sondern es reagiert z.B. mit Grignardreagens so, als läge ein Gemisch der beiden Isomeren vor<sup>61</sup>. Nach Untersuchungen über Butene aus Crotylhalogeniden<sup>62</sup> waren die Verhältnisse der entstehenden Isomeren Olearino, cis-trans-Pentadecen-2 und  $\beta$ -Methyltetradecen-1 als von der ursprünglichen Zusammensetzung des Gemisches der Crotylhalogenide abhängig zu erwarten, jedoch beeinflußt von der Art des angewandten Grignardreagens, vom Lösungsmittel

und vom Salogen im Crotylhalogenid. Über den Einfluß der Kettenlänge konnte aus der Literatur nicht entnommen werden. Auf alle Fälle mußte von vornherein mit dem Entstehen zweier isomerer Pentadecene und Schwierigkeit sie zu trennen, gerechnet werden. Wie schon angegeben, wurde das Crotyl bromid zunächst nach einer Vorschrift von Claisen<sup>79)</sup> aus Ethylvinyl-carbinol und 45%iger Bromwasserstoff-Lösung dar gestellt. Viel einfacher und angenehmer gestaltet sich später diese Darstellung aus Butadien und 60%iger Bromwasserstoff-Lösung nach einer Vorschrift von R. Voigt<sup>83)</sup>. Für die Synthese des Pentadecen-2 wäre es möglich gewesen, ob das reine 1-Br-2-butene oder das Gemisch der Isomeren verwendet würde. Um an Hand der physikalischen Daten die Reinheit besser nachprüfen zu können, wurde trotzdem das erste durch Destillation rein isoliert. Um auch eine geringe Umlagerung zu vermeiden, mußte bei Temperaturreich unter 20° fraktioniert werden. Die hierzu benötigte Kolonne wurde im Verlauf dieser Arbeit entwickelt, in Anlehnung an die von Janssen konstruierte Fullkörper-Kolonne mit beheiztem Vakuummantel<sup>84)</sup>. Neben der Verwendung einer Widmerspirale statt der Fullkörper, unterschied sie sich vor allem im Kolonnenkopf von den bisher beschriebenen Modellen.

Für den Aufbau des Pentadecen-2 mit Crotylbromid wurde Undecyl<sup>x)</sup> benötigt, welches durch Kettenverlängerung aus Decylchlorid dar gestellt werden mußte. <sup>x)</sup> Undecylhalogenid

Hierfür konnte einmal aus Trioxymethylen und Decylmagnesiumchlorid Undecylalkohol, und aus diesem das Chlorid bereitst werden. Der andere Weg führte vom Decylchlorid über das Cyanid zum Undecylamin, dessen Benzoylderivat nach v. Braun<sup>85)</sup> mit Phosphortrichlorid in Undecyl- und Benzoylchlorid gespalten werden konnte. Da das letztere Verfahren erst kürzlich wieder in einer Arbeit von Suida und Drahowzal beschrieben wurde<sup>78)</sup>, 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. Es ergab sich sowohl beim Fraktionieren des Decylchloridecyanid-Gemisches, als auch bei der Bestimmung des Cyanid-Borchlorid-Gehaltes 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 Asingers<sup>86)</sup> 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 Beobachtung dieser Vorschriften ergaben, war es vor allem die zeitraubende Unstetlichkeit dieses Verfahrens, die es geraten schienen ließ, aus Trioxymethylen und Decylmagnesiumchlorid nach Magier Undecylalkohol darzustellen<sup>87)</sup>. Mit Hilfe dieser nicht ganz einfachen, aber wesentlich eleganteren Verfahrens wurde rasch und mit viel besseren Ausbeuten schließlich Undecylbromid erhalten. - Es entstanden 80%iges Undecylchlorid aus Decylchlorid 32%, dagegen 55,5% Undecylbromid über Undecylalkohol.

Die Darstellung des Entadecen-2 geschah dann in derselben Weise wie die des Entadecen-1. Es verblieb bestimmt, daß aus dem Undecylbromid nur 50% reines cis-Isopinacins entstanden, während das Undecylchlorid eine bisher nicht besprochene gute Ausbeute von 75% reinstem Bleifingemisch gab. Die entsprechenden Verluste an Grignardreagens durch Kohlenwasserstoffbildung beim Grignardieren waren 18 bzw. 4%. Im Entadecen-2 aus Undecyljodid lagen die Verhältnisse noch schlechter, was mit den von Hoffmann gefundenen Werten übereinstimmt. (Hoffmann: Die Methoden der Organischen Chemie, 2. Auflage, S. 275.)

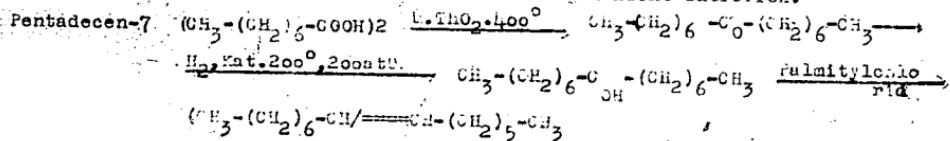
Der Trennung der beiden durch Allylimid von entstandener Isopinen, Pentadecen-2 und  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -tetradeцен-1, kam ein e gentlich wenig beachteter Zustand zu gute, auf den wohl Boord und Schmitt zum ersten Male hinweisen<sup>88)</sup>, wonach eine Methygruppe an der Kopplungsbindung den Siedepunkt erhöht, d.h. genau den gegenüberliegenden Einfluß wie bei den Isotropinen hat. Tatsächlich standet von allen Hexenen das Tetramethyläthylen am höchsten und 2-Hexen höher als die entsprechenden 1- bzw.  $\beta$ -Isomeren.

Die beiden verschiedenen Min. löste die Methygruppe 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% Entadecen-2. Die Hoffnung, bei Verwendung des Jodides würde sich das Verhältnis noch weiter nach der Seite des Entadecen-2 verschieben, erfüllte sich nicht, es waren nur etwa 40% davon entstanden.

Der Minizachheit halber wird das Entadecen-2 aus Undecylchlorid mit Pentadecen-2(Cl) bezeichnet, das aus dem Bromid mit Entadec-

## Decen-2(βr).

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Reaktion von Crotylhalogenid mit Alkylmagnesiumhalogenid sich sehr wohl zur Darstellung auch höhermolekularer Olefine eignet. Wenn man es in der Hand hat, durch Variation der Valenze in den beiden Komponenten, das Gleichgewicht mehr nach der einen oder der anderen Seite zu verschieben. Durch Verwendung der Homologen des Crotylhalogenids lässt sich die Zahl der auf diese Weise zu synthetischen Olefine leicht erweitern. Wie aus C.1942 Nr. 1952 hervorgeht, sind solche Versuche auch schon angestellt worden, die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in amerikanischen Dissertationen niedergelegt und damit nicht zugänglich. Verwendet wurden Dimethylbutadien-hydrochlorid und Isopren-hydrobromid. Wie dabei gemachte Vermutung, wonach das Verhältnis der entstehenden Olefine von der Art des Halogens im Allyrest abhängig sei, dürfte nach den in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen nicht zutreffen.



Die Darstellung des Pentadecen-7 erfolgte zunächst nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften<sup>[6]</sup>.

Für die Reduktion des aus Caprylsäure hergestellten Caprylols wird dort ein französisches Patent angegeben, danach mit Erfolg zu arbeiten schien, bei der ungenauen Beschreibung des Katalysators, fragwürdig. Deshalb wurde ein Kupfer-Chromoxyd-Katalysator benutzt, der, bei 180-200° und einem Anfangsdruck von 150 atm., die Reduktion glatt durchzuführen gestattete<sup>[39]</sup>. 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 eges vor allem darauf an kam, eine  $\alpha$ -entadecen-7 mit weitgehend mittelständiger Doppelbindung zu erhalten, wurde auf eine weitere Reinigung des Esters verzichtet.

Die spätere Analyse des Olefins durch bipydative Spaltung, mit Mischpermanganat in Aceton<sup>90)</sup> und nachherige Bestimmung der Carben, ergab, daß zu etwa 82 %  $\alpha$ -entadecen-7 entstanden war. Die restlichen 18 % waren in der Hauptsache  $\alpha$ -entadecen-6. Vorausgesetzt, daß diese Esterspaltung bei Temperaturen über 300° tatsächlich keine Olefine mit definierter Stellung der Doppelbindung herzustellen gestattet, waren für die ein starke Isomerisierung, die Spuren Chlor verantwortlich zu machen.

#### Reinigung

Um reine Kohlenwasserstoffe zu erhalten, ist auch hier das Reinigen über Magnesiumkohle ebenso unerlässlich, wie eine gut wirkende fraktionierende Kolonne.

#### 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 Beale<sup>91)</sup> dient, die speziell für Petroleumfraktionen aufgestellt ist. Eine Angabe der Feststellung des Kochpunktes in einem Ziedeköischen erwies sich als unzweckmäßig wegen der leichten Verdampfung der Olefine und wegen leicht eintretender Leideverplüfung und Überhitzung des Dampfes.

#### Erstarrungspunkt

Die Erstarrungspunkte ließen sich gut in einer jeweils geeigneten Anordnung messen. Sie wurden definiert als derjenige Thermometerstand, wo im Schmelzpunkttröhrchen gerade ein Senfmus deutlich zu erkennen ist und sind nicht korrigiert. Wegen der hohen Schmelzwärmen der Olefine vergingen bis zu dem Punkt, wo der letzte Rest im Rohrchen 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 großer Teil der Konene sisterte offen, die ritt aber auf die Ausnahme von 1-Ethyl-7-octen-1-ol zu verzweigen hatten, ein. Eine Röhrung für diese Art nicht ist sicher in der Auswirkung von Konkurrenzkräften der Ketten zu machen. Durch gegenseitige mäßliche Behinderung der voneinander abgewandten, wenn noch die cis-trans-Isomerie kommt, ist eine Ausrichtung und damit Ausbildung einer regelmäßigen Gittere nicht so leicht, so dass Grundzügigen Molekülen eines richtigen Schichtbaus in Gegenstand der Siede eine zweite Vervielfältigung steht.

Der Kriechpunkt stellt benanntlich mit der stärkeren Ariebildung des Vierkants dar. (Aldehydketonecopolymeren treten in aliphatischen Kohlenwasserstoffen zwar nicht ein.) Es wurde daher bei den kristallin erstarrenden Stoffen nur die Kriechtemperatur mit gleichen und jeweils nächsten Kriechpunkt gemischt.

#### Brechung

Der Verlauf der Fraktionierung wurde ständig durch Messung der Refraktionen überwacht und nur solche Fraktionen waren zusammengegeben, die einheitliche Brüder aufwiesen. Die Brechung der "Hauptfraktion" wurde nach der Densitometrie ermittelt gemessen und derfe keine Abweichung gegenüber den Brechungen der Subfraktionen zeigen. Nur so ist das Vorhandensein einheitlicher Körper gewährleistet.

#### Dichte

Die gesonderte Bergfahrt wurde auf die Bestimmung der Dichten gelebt, da diese in Verbindung mit der Brechung die Molrefraktion ergeben. Die Gewichte und Dichten sind auf das Vakuum reduziert.

#### Molrefraktion

Die nach der Lorentz-Lorenz'schen Formel aus Brechung, Dichte und Molekulargewicht errechnete Molrefraktion wird gewöhnlich im Gegenüberstellung mit den aus den üblichen 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 geringer Ketten erzielt. Bei ihren systematischen Arbeiten über Hexene und Heptene machten nun Doord und Mitarb. die gleichen Beobachtungen und so kam Doord<sup>92)</sup> zu dem Schluß, daß es keinesfalls erstaunt ist, daß der Doppelbindungs 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 stellungskontinuierliche Olefin zutrifft. Eine Erklärung ist er nicht.

Man wird nach Rückzettel<sup>9)</sup> die Polarisierbarkeit und damit die Polrefraktion diese geringer, je dichter sie sich nicht in unregelmäßiger Weise stehende Atome innerhalb des Moleküls liegen. Das macht sich bereits bei cis-trans-Isomeren bemerkbar, da die cis-Formen die größere Lichte und damit die kleinere Molrefraktion haben. Zudem ist noch eine erhebliche Polarisierbarkeit der Doppelbindung selbst zu bemerken, die durch verschiedene stehende Atomgruppen verstärkt oder geschwächt wird. In allgemeinen kann sie Regel heißen, daß die am stärksten versetzten Isomeren die höchste Lichte, also kompaktester Struktur und damit die kleinste Polrefraktion besitzen.

Die am Rande der Doppelbindung nur in einem Form möglichen Hexene, folgen, mit Ausnahme des 4-ethyl-1-Butens, genau dieser Regel, ebenso das von jetzt vertraute 3,6-Dimethyl-1-hepten. (Vgl. ja alle im Anhang) Nun ist es über auch nicht immer der Fall, daß cis-Butylen-derivate die größte Lichte haben, im Einzelnen hängt dies noch von den Kohäsionskräften ab, und wie weit diese auch bei dem anderen Isomeren eine Rolle spielen, ist nicht ganz geklärt. Es sieht vor cis-trans-Formen wissen daher von vornherein bei diesen Letzteren Ausscheiden. Es erweist sich also, daß die Polrefraktion Gittersmittelium für den Heinkelgrad darstellt.

#### Vergleichende Zusammenfassung der physikalischen Daten

##### Kritik der Reinheit

##### Hexene und Nonene

##### Kochpunkte n-Olefine

##### verzweigte Olefine

Beim Vergleich der Iedepunkte der untersuchten zeigt sich wieder die schon bekannte Regel, daß die 2-Olefine den höchsten und 1-Olefine den niedrigsten Iedpunkt haben. Vom 2-Olefin aus gesetzt nimmt der Kochpunkt fast regelmäßig ab, je weiter die Doppelbindung nach der Mitte zu wandert. Würde sich sogar noch deutlich so machen zeigen, ist der Einfluß einer Methylengruppe und ihre relative Teilung zur Doppelbindung von kaum Einfluß auf den Iedepunkt.

Bei 1-Olefinen ist die Erhöhung des Iedepunktes durch die Methylengruppe mit am größten und fast gleich für alle Tellungen, sofern sie nicht direkt neben der Doppelbindung steht, wobei

Um die niedrigste nur mögliche Dichte, als beim n-1-Oleins. Die 18:1-Olefinsynthesen müssen also auf 1- und 2-Isomere. Demzufolge der Kopplkindex ist im Falle der einzelnen Isomeren (1-, 2-, 3- usw.) groß genug und führt zu 1, an. Bei einer solchen Verteilung wird das Produkt in der Menge nicht noch unterscheidbar sein.

Brechung u.  
Dichte

In der ersten Verteilung verhält sich eben auch die Brechung und die Dichten, sowohl dass die 1-Isomere von einander abweichen als auch einen grüßen sei.

Die Beobachtungen gehen also auf einher, was es sich bei den hier synthetisierten Produkten für die Brechung und Dichte handeln will.

Kritik der Einheit der synthetisierten Produkte

reinste Aus-  
gangsstoffe

Wie erwähnt, wurden bei den Synthesen nur reinste Ausgangsmaterialien verwendet. Für diese liegen, so wie sie vorzuherrschen scheinen, eine große Anzahl reicherer physikalischer Daten vor, die von als reinst erkannten Stoffen (in vielen Fällen durch Elementaranalyse, meist aber durch Elementaranalyse, Bestimmungskräfte und auch chemische Methoden untermauert) gemacht worden waren. (S. Sitzungsberichte und jüngste Literaturarbeit).

Charakteri-  
sierung

Sie konnten als Grundlage für die Kritik und Nachprüfung dienen. Durch fraktionierte Destillation oder verwandte Methoden (Bestimmung der Schmelzpunkte und Verunreinigungen).

Keine Iso-  
merisierung

Durch Kritik eines großen Literaturkomplexes konnte former der Krise nachgegangen werden, es kann bei Synthesen keine Isomerisierung (z.B. durch Wiederholung einer Polymerisations oder durch Umlegung des Kohlenstoffskelletts) eintreten. Alle Reaktionsmechanismen liefern von vornherein Isomere - auch solche, die dann schwierig oder noch abzutrennen sind (Heteroproduktentstehen - ausscheiden).

Kritik der  
Zwischenprodukte

Vor der letzten Stufe, die zum endgültigen Olein führt, wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Zwischenprodukte gelegt.

Ergebnis:  
reine Olefine

Nach früheren und eigenen Arbeiten hat man die so durchgeföhrten Olefinsynthesen beobachtet, für reine Ausgangsstoffe.

Kriterium

Diese selbst werden nun eingehende Untersuchungen unterzogen und die physikalischen Daten mit Besonderen Gehalt bestimmt. In den meisten Fällen konnten diese direkt den neuesten Ergebnissen von

Forscher, die nach wohldesinifizierten Methoden vorgehen, wie z. B. die Hydrierung von Acetyl ver, an ein Mischungsverhältnis von 65%.

Durch Literaturstudium konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, daß andere Produkte reicher waren als im Falle unter der gleichen Methode wurde die Acetanhydridsynthese erzielt.

### Ausnahmen

In einigen Fällen erwies die Messung der optischen Aktivität die erste Entscheidung treffen, so z.B. beim 7-*t*-Butyl-5-oxo-, ferner bei 7-*iso*-*tert*-Methyl-5-oxo- und einem 7,*tert*-Methyl-5-oxo-Hepten. Hier lag ursprünglich 1-Amylalkohol, es sind Grignardprodukte vor (verunreinigt durch nicht abzutrennenden sehr aktiven Amylalkohol). Die anderen Oktene über konnen zu reinlichen bekanntesten ungesättigten Kohlenwasserstoffen gerechnet werden.

### Tentadecene

Die Bestimmung des physikalischen Werts, diente, zusammenfassend und Schmelzpunkt ergab, daß Tentadecen-1 von den für die bestimmten etwas abweichende Werte.

	$n_{D}^{20}$	Imp. <sup>2</sup>	$n_{D}^{20}$
A. v. Schmidt (77)	1,4394	1,54	1,4376
Suida (78)	1,4394	1,54	1,4376
Asinger (76)	1,4375	1,53	1,4376
Allgemeine Werte	1,438	1,55	1,4376

### Schmelzpunkt

Der Schmelzpunkt, der nach den Ergebnissen verschiedener Beobachtungen tatsächlich die physikalische Konstante ist, ist nicht unweisenbar klar. Wie bei den anderen Isomeren sehr leicht festgestellt werden konnte, kann man einen tieferen Schmelzpunkt als das 1-Oktene, außerdem ist aus Tentadecen-1 durch Reaktion dargestelltes Tentadecen eine weitere Konstante Schmelzpunkt der reinsten Darstellungsform (90%). Dies und die später zu der Quecksilbercarborundverbindungsgemüten bleibenden praktischen Erfahrungen, berechtigen zu der Annahme, daß das Tentadecen-1, welches ja mehrmals hergestellt wurde, ärmer als die bisher beschriebenen ist.

Ob die hier gefundenen Werte genau mehr oder weniger gut in die von A. v. Schmidt aufgestellten Kurven (siehe 77), ist dabei zweifellos, da sonstige Kurven physikalischer Daten homologer Reihen "nur näherungsweise Aussicht über die Einheit von Kohlenwasserstoffen geben".

\* Prof. G. Heygans Kolloquium Prag, 1943

Für die beiden Pentadecene-Merger, welche auf der ersten Stufe aus Undecylchlorid oder Undecylbromid, verschiedene symmetrische Produkte ableiten, die nur etwa 2% derselben sind, ist eine entsprechende Synthese von mir noch nicht versucht worden. Es kann aber hier auf den verschiedenen Reaktionen basiert werden, wie sie z.B. die Synthese von mir schon mit 2,4-tetra-*cis*-octene, einem zweiten Isomeren der Octadiene-*cis*-trans-Isomeren, ergeben hat. Z.B. wenn man von Octylchlorid, oder -bromid einen Überschuss auftritt und dann mit trans-butene-2 als als Katalysator reagiert, erhält man bei 100% reiner *cis-trans*-Isomeres und es ist ein Schmelzpunkt von 19° (94).  
D. bei *cis*-Isomeren die Doppelbindung befindet sich auf einer ungeraden Kohlenstoffkette, so dass die *cis*, bei der höheren Schmelzpunkte als die *trans*-Isomeren, und daher die Schmelzpunkte der *cis*-Isomeren sehr geringen sind, sozusagen bis zu 10% *cis*-Isomeres, für das 2-Pentadecen-(Br) als Undecylchlorid mit dem höheren Schmelzpunkt an die 10% *cis*-Isomeres, für das 2-Pentadecen-(Cl) dagegen etwa um 30%.

Für das Pentadecen-7 sind die Beziehungen *cis-trans*-Isomere in Verhältnis l.t. le z.B. beim Decen-7 die Schmelzpunktsdifferenz zwischen den beiden Isomeren 39° bewirkt<sup>17</sup>, der Schmelzpunkt des trans-Decen-5 auf dem im 10° tiefer liegt als der des 1-Decen, sind sowohl der niedere Schmelzpunkt, als auch seinen Unterschied genügend eingerichtet. Diesen Verhältnisse erkennt auch, ein tiefer Schmelzpunkt des Octadecen.

	Smp°	mpd°
Pentadecan	9,7	271,0 (98,4)
Pentadecen-1	-3,05	268,3 (98,0)
Pentadecen-2(Br)	-3,5	271,0 (98,0)
Pentadecen-2(Cl)	-11,7	
Pentadecen-7	-23,6	267,5 (96,0)
3-Methyl-tetradecon-1	-50,0	261,6 (98,0)
3-Methyltetradecan	-32,2	266,3 (91,8)

Bemerkenswert ist der verschiedene Einfluss der Methylgruppe auf den Schmelzpunkt in dem verzweigten Kohlenwasserstoffspaar, der im Vergleich zu Pentadecen, Pentadecen-1 die Verhältnisse umkehrt, indem jetzt das Isomere höher als 3-Methyltetradecan schmilzt.

Im Verlauf der Arbeit wurden mehrmals reine Kohlenwasserstoffe gemischt, dabei wurde der Mischschmelzpunkt stets entsprechend einem linearen Verlauf der Schmelzpunktkurve gefunden, aber

A - 32 -

niemals : hochpunktunlösbar, es ist nicht.

### Siedepunkt

Wahrscheinlich interessanter ist der Siedepunkt. Einige Punkte sind hier aufzuladen geblieben, diese sind wahrscheinlich zusammen mit den entsprechenden Reaktionen zu erläutern. Erweist sich eine Verbindung als unlösbar, so ist sie eine "Verbindung", die aus den tetraäquivalenten Teilen, wie z.B. vier Kohlenstoffatomen, besteht oder aus solchen, die aus den entsprechenden Verbindungen bestehen. Bei dem, was später ist, ist zu tun, wenn es sich um eine Sauerstoffgruppe handelt, die nicht ungeladen ist, d.h. ein O-Hochpunkt, so steht die Sauerstoffgruppe, die ein ungeladenes Elektronenpaar überbrückt, fest, und zwar auf einer Molekülkugel, die auch die der Sauerstoffgruppe angehörige vier weiße Konstantenwerte haben soll, die von der Sauerstoffgruppe abhängen, zum Ausdruck kommt.

Die eigene Siedetemp. dieser ungeladenen Gruppe, gewöhnlich benannt werden, sie ist durch einige Bindungen der Gruppe an das Kopolymere, auf dem Siedepunkt<sup>x)</sup>.

- A.
- Zusammenfassung: Es sind verschiedene Beispiele für die mögliche Interaktion, die in einer zweijährigen kinetisch mechanischen Arbeit erarbeitet wurde, erst nachdem sie verstanden wurde. Umso mehr, so wie sie geben sich, doch nie als organische Arbeit.
- 1.) Die hier synthetisierten Stoffe sind zu den reaktiven Kohlenwasserstoffen gehörig.
- 2.) Die Stoffe sind die darin mitgetragenen Gruppen auf den Stoffen der aliphatischen Chemie auf eine gewisse Art und Weise und auch, technisch betrachtet, so entscheidende Bedeutung, daß sie unter allen Verbindungen in irgend einer Form vorkommen sollten.

<sup>x)</sup> Siehezu auch Leisinger, S. 75, 1940 (1944).

<sup>xx)</sup> Siehezu auch Michel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, L. Agardje, Band 2, Seite 155.

- Übersicht über Verteilung der Arbeit
- 1) Thomas und Pernot J. Am. Chem. Soc. 54, 341 (1932)
  - 2) Schlueter J. Am. Chem. Soc. 54, 341 (1932)
  - 3) van Krevelen J. Am. Chem. Soc. 54, 293 (1932)
  - 4) Campbell und Abney J. Am. Chem. Soc. 54, 293 (1932)
  - 5) Johnson J. Am. Chem. Soc. 54, 432
  - 6) Raney J. Am. Chem. Soc. 54, 4116 (1932)
  - 7) Spont J. Am. Chem. Soc. 54, 1030 (1932)
  - 8) Cooks J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 9) Adinger und Kehldorf J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 10) Ryman J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 11) Chamicieu und Filser J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 12) Hirsch und Weis J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 13) Koenig J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 14) Hückel J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 15) Pfeiffer J. Am. Chem. Soc. 54, 178 (1932)
  - 16) Jäger und Spindler J. Am. Chem. Soc. 54, 1157 (1932)
  - 17) de los Rios J. Am. Chem. Soc. 54, 1157 (1932)
  - 18) v. Braun und Mitarbeiter J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 19) Brocks und Sandroy J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 20) Kirmann J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 21) Wilkinson J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 22) Brévest J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 23) Hückel J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 24) Beard und Mitarbeiter J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 25) J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 26) Adinger und Kehldorf J. Am. Chem. Soc. 54, 182 (1932)
  - 27) Koch und Silcock J. Am. Chem. Soc. 54, 158 (1932)
  - 28) Fenske und Mitarbeiter J. Am. Chem. Soc. 54, 1169 (1932)
  - 29) Goldwasser und Taylor J. Am. Chem. Soc. 54, 1751 (1932)
  - 30) Whittemore und Mitarb. J. Am. Chem. Soc. 54, 755 (1932)
  - 31) Rose J. Am. Chem. Soc. 54, 151, 309 (1932)
  - 32) Voigt J. Am. Chem. Soc. 54, 2013 (1932)
  - 33) Young und Einstein J. Am. Chem. Soc. 54, 2013 (1932)

- 34) Norton und Williams  
35) Höreshkowskij  
36) Reutter  
37) Tschöle und Mitarbeiter  
38) Gilman und Mitarbeiter  
39) Houben  
40) Seydel  
41) Norris und Taylor  
42) Bearwein  
43) Houben  
44) Whittemore  
45) Aronstein  
46) Paworsky  
47) Rückel  
48) Wichteler und Weizsäcker  
49) Ziegler  
50) Hoog und Baard  
51) van Nisseghem  
52) van Nisseghem  
53) van Nisseghem  
54) Rückel  
55) Rückel  
56) Rehne und Mitarbeiter  
57) Weizmann  
58) Fossek  
59) Williams  
60) Erlenmeyer u. Ranklyn  
61) Recht  
62) Bouyoucos  
63) Dykstra, Lewis, Woord  
64) Campbell und Ebv  
65) Lauer und Siefelman  
66) Grédy  
67) Rückel  
68) Seday und Woord  
69) Wichteler und Höldner  
70) Schmidt und Mitarbeiter  
Zielonek, J. pol. 2, 70  
Bull. soc. chim. fr. 51, 712  
Am. J. Chem. 26, 225 (1943)  
J. Am. chem. Soc. 53, 115 (1931)  
J. Am. chem. Soc. 51, 1976 (1929)  
Acta physicochim. Acad. Lit. 8, 725  
Internat. Congr. für Kunst  
J. Am. soc. 51, 1016 (1929)  
A. Ann. 120, 111 (1901)  
Methoden der Phys. d. Ablagogen  
Tschöle, 1, 200 (1938)  
en. 1, 607 (1931)  
A. Ann. 120, 111 (1901)  
Theor. Grundl. 1, 27 (1943)  
A 295, 161 (1942)  
M. Z. 10, 106 (1922)  
J. Am. chem. Soc. 55, 13T (1933)  
Bull. soc. chim. B. 52, 349 (1930)  
Bull. soc. chim. B. 55, 328 (1926)  
Bull. soc. chim. B. 52, 219 (1933)  
Theor. Grundl. 2, 353 (1943)  
Theor. Grundl. 1, 390 (1943)  
J. am. chem. Soc. 53, 3474 (1941)  
J. am. soc. cond. 117, 326  
Kritis. 4, 661 (1983)  
A. Ann. 120, 111 (1901)  
A. 131, 1.1 (1945)  
Ber. 11, 1152 (1878)  
Bull. soc. chim. 51, 1475 (1927)  
J. Am. Soc. 52, 596 (1930)  
J. Am. ch. Soc. 53, 2683 (1941)  
J. Am. chem. Soc. 55, 1533 (1931)  
Bull. soc. chim. 52, 1951 (1935)  
Theor. Grundl. 1, 310 (1943)  
J. Am. ch. Soc. 55, 3293 (1933)  
Universit. Arbeit.  
Krit. 1, 115 (1982)

- 71) Ritterbold  
72) Kocikus und Wagner  
73) Lachot und Wil  
74) Petermann  
75) Oe. und Crowley  
76) Antiges und Tholdt  
77) Schmid, Hoeller u.  
78) Gotsch und Gromoll  
79) Witten  
80) H. Koenig und Einstein  
81)  
82) H. Koenig und Fischer  
83) A. Voigt  
84)  
85) V. Vojan  
86) Hainger und Tholdt  
87) Ziegler  
88) Goord und Schmitt  
89) Neuerethiolog. d. org. prakt. Chir., I. 117  
90) Grin  
91) Egale  
92) Schmitt und Goord  
93) Hockel  
94) Kraus und Rieton  
95)
- 1936), Rom. Prakt. (1936)  
Prakt. der med. Anst. Med. Fac. 2, 118 (1921)  
Prakt. d. org. Chirurgie (1931)  
J. med. Pol. 2, 21 (1933)  
er. 16, 15 (1943)  
er. 16, 113 (1941)  
er. 16, 191 (1942)  
J. am. soc. 51, 2413 (1935)  
er. 1932 II, 1932  
J. am. soc. 2, 1113 (1941)  
J. am. soc. (2) 191, 309  
J. r. h. (2) 127, 277  
er. 16, 114 (1943)  
er. 16, 737 (1941)  
J. am. soc. 51, 751 (1932)  
Z. am. Ch. 51, 421 (1926)  
Lancet, etr. 2, 1280 (1933)  
J. am. soc. 51, 751 (1932)  
Anatom. Ber. 152, ff (1931)  
er. 51, 13-7  
er. 1943, 6, 2759

Mengler

(Dr. Günter Mengler)