

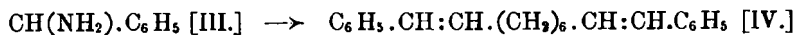
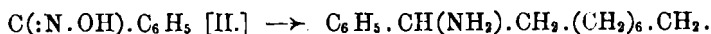
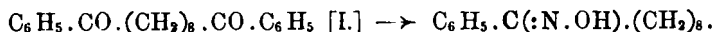
Mitteilungen.

425. W. Borsche und J. Wollemann: Über 1.10-Diphenyl-decan und ein Verfahren zur Darstellung ω, ω' -diarylierter Fettkohlenwasserstoffe.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. November 1911.)

Sebacinsäurechlorid, $\text{COCl} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COCl}$, läßt sich, wie zuerst Auger beobachtet hat¹⁾, mit Benzol zu einem 1.10-Diketon, dem Diphenyl-decandion, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vereinigen, in dem zwei aromatische Reste durch eine normale Kette von zehn Kohlenstoffatomen mit einander verknüpft sind. Der dieser Verbindung zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, das 1.10-Diphenyl-*n*-decan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist aber bisher ebensowenig bekannt, wie die übrigen ω, ω' -Diphenyl-paraffine mit mehr als vier Methylengruppen. Wir haben nun gefunden, daß man ihn bequem und in guter Ausbeute erhält, wenn man 1.10-Diphenyl-decandion-dioxim zum Diamin reduziert, dieses durch trockne Destillation seines Phosphates in das Diäthylen verwandelt und letzteres nach der Paalschen Methode in die gesättigte Verbindung überführt:



Sebacinsäurechlorid und 1.10-Diphenyl-decan-1.10-dion.

Auger hat zur Darstellung des Sebacylchlorids Phosphorpentachlorid auf Sebacinsäure einwirken lassen. Wir zogen nach einigen orientierenden Versuchen vor, das Trichlorid zu benutzen und verfahren nach folgender Vorschrift:

30 g Sebacinsäure werden mit 28 g Phosphortrichlorid gelinde erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Dann gießt man von der phosphorigen Säure ab, entfernt die okkludierte Salzsäure durch vorsichtige Wärmezufuhr im Vakuum und destilliert schließlich das Reaktionsprodukt unter möglichst geringem Druck. Sdp._{16} 182°, Ausbeute etwa 26 g.

20 g davon wurden mit 80 ccm Benzol verdünnt und im Lauf einer Viertelstunde mit 24 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid ver-

¹⁾ A. ch. [6] 22, 361 [1891].

setzt. Als die erste, sehr stürmische Reaktion vorüber war, wurde noch einige Stunden auf dem Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und das unverbrauchte Benzol mit Wasserdampf abgeblasen. Der kaum gefärbte, krystallinische Destillationsrückstand gab an verdünnte, warme Soda-lösung 5 g ω -Benzoyl-nonylsäure, $C_8H_5.CO.(CH_2)_9.CO_2H$, ab; sie krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt wir etwas höher als Auger, bei 85—86°, fanden.

0.1574 g Sbst.: 0.4217 g CO_2 , 0.1215 g H_2O .

$C_{16}H_{22}O_2$. Ber. C 73.28, H 8.40.

Gef. » 73.08, » 8.64.

Das ungelöst zurückbleibende Diphenyl-diketodecan erhielten wir aus verdünntem Alkohol in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 91—92°; Ausbeute 16 g.

0.1469 g Sbst.: 0.4432 g CO_2 , 0.1087 g H_2O .

$C_{22}H_{26}O_2$. Ber. C 81.99, H 8.07.

Gef. » 82.26, » 8.28.

1.10-Diphenyl-1.10-dioximido-decan [II.].

Eine abgewogene Menge des Diketons wird in warmem Alkohol gelöst und mit den gleichen Quanten Hydroxylamin-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und Natriumcarbonat einige Stunden gekocht. Dann fällt man mit Wasser und reinigt durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Das Dioxim bildet gelblichweiße Krystalle vom Schmp. 120—121°. Es scheint sich bei längerem Aufbewahren allmählich zu zersetzen.

0.1677 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{22}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 7.97. Gef. N 8.05.

1.10-Diphenyl-1.10-diamido-decan [III.].

15 g Oxim werden in 375 ccm siedendem, wasserfreiem Alkohol gelöst und durch 25 g Natrium reduziert. Dann neutralisiert man mit Salzsäure, bläst den Alkohol ab, filtriert und entzieht dem mit Alkali übersättigten Filtrat das Diamin durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt es als zähflüssiges, farbloses Öl von charakteristischem Basengeruch zurück, das unter 18 mm um 260° siedet und sich bei Luftzutritt durch Kohlensäure-Absorption schnell verändert. Es wurde durch sein Dibenzooat und den Diharnstoff charakterisiert und in dieser Form auch zur Analyse gebracht.

Diphenyl-diamido-decan-dibenzoat scheidet sich mit salzsaurem Pyridin zusammen aus, wenn man eine Lösung der Base in der zehnfachen

Menge Pyridin mit 2 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet es ein weißes, bei 198—199° schmelzendes Pulver.

0.1054 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

C₃₆H₄₀O₂N₂. Ber. C 81.14, H 7.57.

Gef. » 81.25, » 7.58.

Diphenyl-dicarbamido-decan wird bei der Umsetzung von Diphenyl-diamido-decan-chlorhydrat mit Kaliumcyanat zunächst in Form eines zähen Harzes erhalten, läßt sich aber durch wiederholtes Umlösen aus verdünntem Alkohol in ein weißes Pulver mikroskopisch kleiner Nadelchen verwandeln. Das analysierte Präparat schmolz bei 183—184°.

1.10-Diphenyl-1¹⁹-dekadien [IV.].

Als Ausgangsmaterial für diesen Kohlenwasserstoff dient zweckmäßig das rohe Diphenyl-diamino-decan in der Form, wie man es beim Abdestillieren des Äthers bekommt. Man neutralisiert es in einem Destillierkolben mit angeschmolzener Vorlage mit wäßriger Phosphorsäure, dampft unter vermindertem Druck ein und unterwirft den Rückstand unter denselben Bedingungen der Destillation. Die entweichenden Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einem farblosen Öl, das beim Erkalten größtenteils in langen Nadeln erstarrt. Durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öl möglichst befreit und durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig weiter gereinigt, schmelzen sie bei 53°.

0.1487 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.1210 g H₂O.

C₂₂H₂₆. Ber. C 90.97, H 9.03.

Gef. » 90.81, » 9.10.

In trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, addiert Diphenyl-dekadien glatt 2 Mol. Brom. Das resultierende 1.10-Diphenyl-1.2.9.10-tetrabrom-decan, C₆H₅.CHBr.CHBr.(CH₂)₆.CHBr.CHBr.C₆H₅, bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in krystallinischer Form zurück. Es wird durch Auskochen mit Äther von öligen Beimengungen befreit und aus Alkohol, in dem es auch bei Siedetemperatur nur mäßig löslich ist, umkrystallisiert. Es setzt sich daraus als weißes Krystallmehl ab und schmilzt in diesem Zustande bei 164—165°.

0.1678 g Sbst.: 0.2079 g AgBr.

C₂₂H₂₆Br₄. Ber. Br 52.43. Gef. Br 52.72.

Dasselbe Tetrabromid wird auch, freilich in sehr viel schlechterer Ausbeute, erhalten, wenn man 1.10-Diphenyl-1.10-dioxy-decan mit der doppelten Menge frisch geschmolzenen Chlorzinks erhitzt und das überdestillierende Öl, das nur zum kleineren Teil erstarrt, in Schwefelkohlenstoff mit Brom zusammenbringt, bis dessen Farbe bestehen bleibt. Das bisher noch nicht beschriebene 1.10-Diphenyl-

1.10-dioxy-decan, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot (CH_2)_8 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, gewannen wir durch Reduktion von Diphenyl-decandion mit Natrium und Alkohol. Es krystallisiert aus Ligroin in weißen, verfilzten Nadelchen und verflüssigt sich bei $70-72^\circ$.

0.1644 g Subst.: 0.4880 g CO_2 , 0.1353 g H_2O .

$C_{22}H_{30}O_2$. Ber. C 80.93, H 9.27.

Gef. » 80.96, » 9.21.

1.10-Diphenyl-*n*-decan [V.].

Diphenyl-dekadien wird in Methylalkohol gelöst und nach Zusatz einiger Hundertstel Gramm kolloidalen Palladiums mit Wasserstoff geschüttelt; es absorbiert ihn rapide, bis es 2 Mol. davon aufgenommen hat. Das Reduktionsprodukt siedet unter 12 mm Druck bei 234° ; es ist ein wasserhelles Öl von schwachem Geruch, aber starkem Lichtbrechungsvermögen, das bei niedriger Temperatur zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Ihren Schmelzpunkt beobachteten wir bei $16-17^\circ$.

0.1652 g Subst.: 0.5421 g CO_2 , 0.1514 g H_2O .

$C_{22}H_{30}$. Ber. C 89.73, H 10.27.

Gef. » 89.50, » 10.25.

Wir sind damit beschäftigt, auf ähnlichem Wege noch einige andere ω, ω' -diarylierte Fettkohlenwasserstoffe darzustellen, und hoffen, über den Erfolg unserer Versuche bald Näheres mitteilen zu können.

426. Fritz Eisenlohr:

Über die Spektrochemie von Nebenvalenzen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

In einer Abhandlung über die Spektrochemie der Körper, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, hatten Auwers und Eisenlohr¹⁾ dargelegt, daß in der vorhandenen Literatur nach Sichtung des Materials keinerlei Anhalt dafür besteht, daß gemeinhin in Körpern ohne eine konjugierte Lagerung von doppelten und dreifachen Bindungen im Molekül optische Exaltationen auftreten. Als einzige Ausnahmen wurden die Fälle des Dreiringes, der semicyclischen Doppelbindung und untergeordnet des Vierrings angeführt.

¹⁾ B. 43, 810 [1910].