

Das von Markownikow¹⁰⁾ aus der Baku-Naphtha isolierte Undecanaphthen (Hendekanaphthen) siedete bei 180—185° und hatte bei 0° ein spez. Gew. von 0.8119.

Für bei der Ausführung der Versuche geleistete geschickte Hilfe sage ich auch an dieser Stelle den HHrn. Dr. O. Routala und Dipl.-Ing. J. M. Kanerva meinen herzlichsten Dank.

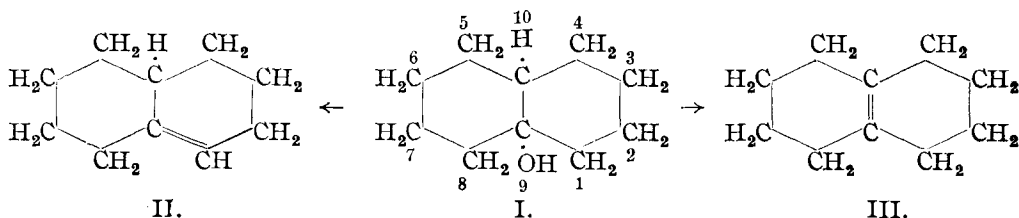
Ich werde prüfen, ob meine Säure-chlorid-Reinigungsmethode auch bei den übrigen Naphthensäuren zu einheitlichen Körpern führt.

243. S. Nametkin und E. Glagoleff: Über das Oktalin aus dem tertiären Dekalol.

[Aus d. Chem. Laborat. d. II. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 3. April 1929.)

S. Nametkin und Olga Madaeff-Ssitscheff¹⁾ haben gezeigt, daß bei andauerndem Kochen des Dekalins mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 zwei Nitro-dekalin, ein sekundäres und ein tertiäres, sich bilden. Das das Hauptreaktionsprodukt darstellende tertiäre Nitro-dekalin wurde dann weiter zu dem entsprechenden Amin reduziert und dieses mittels Salpetrigsäure in ein tertiäres Dekalol übergeführt; von letzterem aus konnten die Verfasser schließlich zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, einem Oktalin, gelangen. Schon damals wurde darauf hingewiesen, daß die Wasser-Abspaltung aus dem tertiären Dekalol (I) in zwei Richtungen verlaufen kann, die zu zwei isomeren Oktalinen (II oder III) führen:



Die Frage, welche der beiden Formeln (II oder III) das in der erwähnten Arbeit beschriebene Oktalin hat, ließen die Verfasser unbeantwortet. Ihrer Lösung ist die gegenwärtige Arbeit gewidmet. Das Problem der Konstitutions-Bestimmung des Oktalins besteht in der Aufklärung der Frage über die Stellung der Doppelbindung (1—9 oder 9—10). Dazu wählten wir folgende Methode: Durch Einwirkung von Benzopersäure erhielten wir aus unserem Oktalin ein Oxyd, verwandelten das letztere in das entsprechende Glykol und dehydratisierten dieses durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. Die chemische Natur dieses Dehydratationsproduktes mußte die von uns behandelte Frage aufklären: wenn das in Rede stehende Glykol sekundär-tertiären Charakter gehabt, dem Oktalin also die Δ^{1-9} -Formel (II) entsprochen hätte, so hätte das Dehydratationsprodukt das entsprechende Keton α -Dekalon sein müssen, da nach O. Wallach²⁾ die Dehydratation alicyclischer sekundär-tertiärer α -Glykole normal verläuft und zu den entsprechenden Ketonen

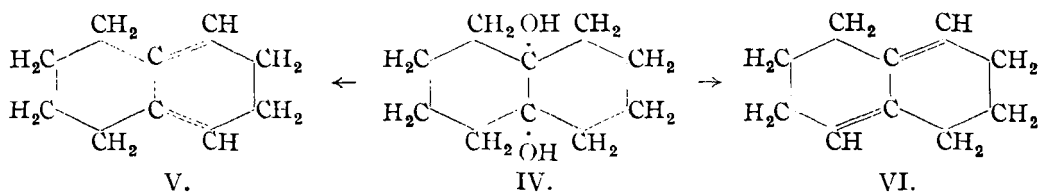
¹⁰⁾ B. 16, 1877 [1883].

¹⁾ B. 59, 370 [1926].

²⁾ A. 396, 268 [1913].

führt. Wenn das Glykol aber bitertiär gewesen wäre, d. h. dem $\Delta^{9:10}$ -Oktalin (III) entsprochen hätte, so hätte man bei seiner Dehydratation entweder die Bildung des Ketons unter einer tiefgreifenden Isomerisation des Dekalin-Systems erwarten können, wie dies S. Nametkin und N. Delektorsky³⁾ bei der Dehydratation des 1,2-Dimethyl-cyclohexandiols-(1,2) beobachtet haben, oder die Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$, des Hexalins. Wie das Experiment zeigte, verläuft die Dehydratation des Glykols aus unserem Oktalin in der letzten Richtung und führt zum Hexalin. Die Hydroxylgruppen im Glykol aus unserem Oktalin müssen deshalb bitertiär gebunden sein, und dementsprechend muß die Doppelbindung im zugehörigen Oktalin sich in der Stellung 9-10 befinden. Damit ist die Frage nach der Struktur des von S. Nametkin und O. Madaeff-Ssitscheff erhaltenen Oktalins zu gunsten der Formel III entschieden. Dieselbe Struktur hat wahrscheinlich auch ein anderes Oktalin, dessen Konstanten mit denen unseres Kohlenwasserstoffes sehr gut übereinstimmen, nämlich das Oktalin, welches von N. Zelinsky⁴⁾ durch Einwirkung von alkohol. Kali auf ein unbeständiges, vermutlich tertiäres Chlor-dekalin erhalten worden ist.

Von großem Interesse wäre auch die Aufklärung der Struktur des in dieser Arbeit beschriebenen Hexalins. Wie sich aus der Struktur des bitertiären Glykols (IV) aus Oktalin ergibt, kann die Wasser-Abspaltung aus diesem Glykol in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen und zu 2 Kohlenwasserstoffen mit den Doppelbindungen entweder in einem sechsgliedrigen Kern (V) oder in beiden Kernen (VI) führen:



Der Mangel an Material hat uns noch nicht die Möglichkeit gegeben, uns in die experimentelle Bearbeitung dieser Frage zu vertiefen. Zur Charakteristik des von uns erhaltenen Hexalins waren wir zur Zeit genötigt, uns mit den unten beschriebenen Farbenreaktionen zu begnügen. Sie erwiesen sich als ganz analog mit den schon lange vorher beschriebenen charakteristischen Reaktionen der Cyclohexadiene⁵⁾, doch reichen diese Ergebnisse noch nicht zur Auswahl zwischen den Strukturformeln V oder VI für das Hexalin aus, und die Entscheidung dieser Frage muß deshalb Gegenstand weiterer Forschungen sein.

Beschreibung der Versuche.

Technisches Dekalin wurde 2-mal unter gewöhnlichem Druck mit einem Dephlegmator destilliert und dann die Fraktion 190–192⁰ im Vakuum

³⁾ B. 57, 583 [1924].

⁴⁾ B. 57, 2062 [1924].

⁵⁾ A. v. Baeyer, A. 278, 95 [1894]; W. Markownikow, A. 302, 30 [1898]; N. Zelinsky und A. Gorsky, B. 41, 2484 [1908]; Crossley, Journ. chem. Soc. London 85, 1470 [1904].

bei 50 mm fraktioniert. Hierauf wurde der Hauptteil noch einmal bei gewöhnlichem Druck überdestilliert und die Fraktion 190.5–191.5⁰ bei 752 mm zu den Versuchen verwendet. Spez. Gew. $d_4^{20} = 0.8881$; $n^{20} = 1.4782$; Mol.-Refrakt. ber. für $C_{10}H_{18}$ 43.98, gef. 44.04.

Hückel gibt für reines, aus dem technischen Produkt erhaltenes *cis*-Dekalin an: Sdp. 193⁰, $d_4^{20} = 0.893$.

Das Nitrieren des Dekalins, ebenso wie die weitere Behandlung des Reaktionsproduktes führten wir unter den gleichen Bedingungen aus, wie sie in der Arbeit von S. Nametkin und O. Madaeff-Ssitscheff beschrieben sind. Eigenschaften des so erhaltenen *tert.* Nitro-dekalins: Sdp.₁₂ 95–96⁰, $d_4^{20} = 1.0839$, $n^{20} = 1.4948$, Mol.-Refrakt. ber. für $C_{10}H_{17}NO_2$ 49.52, gef. 49.26.

Das *tert.* Nitro-dekalin wurde dann durch Erwärmen mit Zinkstaub in Essigsäure-Lösung reduziert. Da wir bei der weiteren Arbeit keines freien Amins bedurften, so wurde in diesem Falle nur das Hydrochlorid isoliert. Dieses Salz wurde aus heißem Wasser 2-mal umgelöst und so in farblosen, prismatischen Krystallen erhalten.

0.1392 g Sbst., zugefügt 20.02 ccm 0.1-n. $AgNO_3$ und 12.65 ccm 0.1-n. $CN.S(NH_4)$.
 $C_{10}H_{17}.NH_2$, HCl. Ber. Cl 18.70. Gef. Cl 18.77.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich: 100 ccm Lösung enthalten bei 16⁰ nur 2.55 g Salz.

Durch lange dauerndes Kochen mit einer Lösung von Kaliumnitrit verwandelte sich das Hydrochlorid in das entsprechende *tert.* Dekalol. Jedoch gelang es auch jetzt nicht, das letztere in genügender Menge abzuscheiden, da es sich fast völlig in den ungesättigten Kohlenwasserstoff Oktalin, $C_{10}H_{16}$, umwandelte. Aus 35 g des Salzes wurden 23 g rohes Oktalin gewonnen, welches in seinen Konstanten fast nicht von dem in unserem Laboratorium früher erhaltenen Präparat dieses Kohlenwasserstoffes zu unterscheiden war: Sdp.₁₉ 88–89⁰, $d_4^{20} = 0.9205$, $n^{20} = 1.4976$, Mol.-Refrakt. ber. für $C_{10}H_{16}$ 43.51, gef. 43.32.

Oktalin-oxyd, $C_{10}H_{16}O$.

Dieses Oxyd wurde bei der Einwirkung von Benzopersäure auf das Oktalin in Chloroform-Lösung nach N. Prileschajew⁶⁾ erhalten. Da hierbei lebhafteste Selbsterwärmung eintrat, wurde das Gemisch zuerst mit eiskaltem Wasser gekühlt und dann bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. 3 Tage später zeigte die Titration, daß die Reaktion beendet war. Nach der gewöhnlichen Aufarbeitung wurde das Chloroform auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Aus 16 g Oktalin wurden 8 g Oxyd als farbloses Öl gewonnen. Dem Geruch nach erinnert das Oxyd ein wenig an das Dekalin. Sdp.₈₋₉ 82–83⁰, $d_4^{20} = 1.003$, $n^{20} = 1.4847$, Mol.-Refrakt. ber. für $C_{10}H_{16}O$ 43.42, gef. 43.45.

0.1424 g Sbst.: 0.4109 g CO_2 , 0.1355 g H_2O .
 $C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.96, H 10.54. Gef. C 78.70, H 10.65.

Glykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, aus dem Oktalin-oxyd.

Dieses Glykol war leicht zu erhalten, als wir das Oxyd mit Wasser erwärmten oder angesäuertes Wasser auf das Oxyd bei Zimmer-Temperatur

⁶⁾ N. Prileschajew, B. 42, 4811 [1909].

einwirken ließen. In beiden Fällen hinterblieb nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein krystallinischer Stoff, der ein wenig mit Öl durchsetzt war und aus einem Gemisch von Äther und leichtem Benzin umkrystallisiert wurde. Unabhängig von der Art der Hydratation ergab sich der Schmelzpunkt des Glykols zu 66–80°, und auch nach 3-maligem Umlösen erwies sich der Stoff als nicht einheitlich. Beim Abkühlen der Lösung schied sich meist ein Glykol vom Schmp. 87–88° ab, während der nach dem Schmelzen des Hauptteils übriggebliebene geringe Rest erst bei 99° flüssig wurde. Aus der Mutterlauge schied sich ein anderes Isomeres mit dem Schmp. 68–70° ab. Aus 7,5 g Oxyd gewannen wir 5 g dieser beiden Modifikationen des Glykols, welche nicht zu trennen waren. Sie wurden deshalb gemischt und nach der Analyse für die weiteren Versuche verwendet.

0.1178 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.1103 g H₂O.

C₁₀H₁₆(OH)₂. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.38, H 10.48.

Da man bei der Hydratation der Oxyde in der Regel nur eine der stereoisomeren Modifikationen des Glykols erhält (gewöhnlich die *trans*-Form), so muß man in unserem Falle die Bildung eines nicht individuellen Glykols der nicht genügenden Einheitlichkeit des ursprünglichen Dekalins zuschreiben, das wahrscheinlich außer *cis*-Dekalin auch das *trans*-Isomere enthielt.

Hexalin, C₁₀H₁₄, aus dem Glykol.

3 g Glykol aus dem Oktalin-oxyd wurden 5 Stdn. im Einschmelzrohr mit 15 ccm ein wenig mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers auf 150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die obere ölige Schicht mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Hierbei wurden 3 g einer öligen Substanz erhalten, die unter 8 mm Druck bei 75–76° übergang. Zusammensetzung und Molekularrefraktion dieses Stoffes entsprachen einem Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₄ mit 2 Doppelbindungen, d. h. einem Hexalin.

$d_4^{20} = 0.9726$, $n_D^{20} = 1.5322$; Mol.-Refrakt. ber. für C₁₀H₁₄ $\sqrt{2}$ 43.05, gef. 42.74.

0.1081 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.48, H 10.52. Gef. C 89.31, H 10.20.

Der Kohlenwasserstoff ist farblos; seinem Geruche nach erinnert er an das Dekalin. Beim Aufbewahren wird er dicklich und zähe. Wenn zu 1 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 ein Tropfen Hexalin zugegeben wird, so färbt sich die Säure zuerst rosa, beim Schütteln aber wird das Gemisch dunkel violett. Auch eine Mischung von Schwefelsäure mit Alkohol (1:1) zeigt nach dem Hinzufügen eines Tropfens Hexalin eine charakteristische Färbung: zuerst kommt eine rosa Farbe zum Vorschein, welche dann allmählich in rot und zuletzt in violettrot übergeht.