

117. Walter Hückel, Achim Gercke und Albrecht Groß: Cyclodecan.

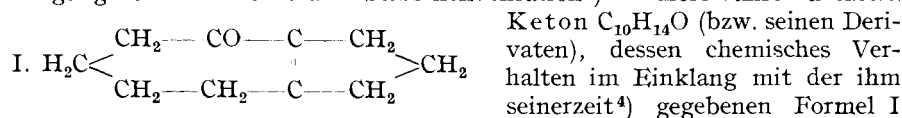
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Vorortrag, in d. Sitzung vom 6. März von Hrn. W. Hückel; eingegangen am 8. März 1933.)

In der Reihe der Cycloparaffine sind durch die Arbeiten L. Ruzickas vielgliedrige Ring-Kohlenwasserstoffe nebst Derivaten bekannt geworden. Die Existenz dieser Verbindungen, sowie ihr chemisches Verhalten machen es sehr unwahrscheinlich, daß in ihnen eine Spannung im Sinne der Baeyer'schen Spannungs-Theorie herrscht, wie man sie annehmen müßte, falls die Ring-Kohlenstoffatome in einer Ebene angeordnet wären. Der durch Bestimmung von Verbrennungswärmen zu führende Beweis für die Spannungslosigkeit ist erst in allerjüngster Zeit an einigen Beispielen von L. Ruzicka und P. Schläpfer¹⁾ erbracht worden; der auf eine CH₂-Gruppe entfallende Anteil der Verbrennungswärme ergibt sich im Mittel zu rund 157 kcal, das ist derselbe Wert, der für die auf eine CH₂-Gruppe entfallende Differenz in einer acyclischen homologen Reihe gefunden wird.

In der vorliegenden Arbeit ist die gleiche Feststellung für das Cyclodecan gemacht worden; seine Verbrennungswärme beträgt 1575,8 kcal pro Mol (konst. Vol.); für eine CH₂-Gruppe, umgerechnet auf den Dampfzustand, wenn die molare Verdampfungswärme = 10 kcal gesetzt wird, 158,6 kcal. Die Wahl des Cyclodecans als Prüfstein für die Spannungs-Theorie wurde deshalb getroffen, weil in früheren Arbeiten Derivate des Cyclodecans, die zur Darstellung des Stamm-Kohlenwasserstoffs geeignet erschienen, gewonnen worden waren, und es möglich erschien, von diesen Derivaten ausreichende Mengen für die weitere Untersuchung zu beschaffen. Ferner bietet das Cyclodecan insofern Interesse, als es gerade beim Kohlenstoff-Zehnring Ruzicka²⁾ nicht gelungen war, die üblichen Methoden zur Gewinnung eines Ringes mit bestimmter Gliederzahl — Schließung einer offenen Kette zum Ring oder Erweiterung eines Ringes mit niedrigerer Gliederzahl — so zu gestalten, daß sie die Herstellung von Cyclodecan-Derivaten in irgendwie nennenswerter Menge gestatteten.

Hier wird nun der letzten Endes im bicyclischen Naphthalin fertig vorliegende Zehnring durch Aufspaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 9 und 10 unter Erhaltung der peripheren Bindungen isoliert: Das nur zwischen den beiden Verknüpfungspunkten eine Doppelbindung enthaltende Δ⁹⁻¹⁰-Octalin wird an dieser Stelle mittels Ozons zum Cyclodecandion aufgespalten. Nachdem es gelungen war, dessen große Neigung zu innermolekularer Selbstkondensation³⁾ — diese führt zu einem



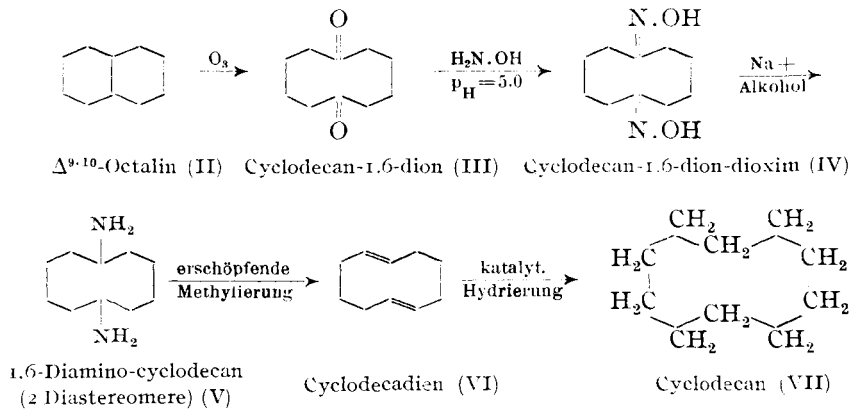
¹⁾ Helv. chim. Acta **16**, 162 [1933].

²⁾ Helv. chim. Acta **11**, 675 [1928].

³⁾ Wegen dieser kommt eine Gewinnung des Cyclodecans aus dem Dion durch Reduktion nach Clemmensen oder die Umsetzung des Hydrazons oder Semicarbazons mit Äthylat nach Kishner-Wolff nicht in Frage. R. Danneel, Dissertat., Göttingen 1927.

⁴⁾ A. **474**, 128 [1930]. Das Keton C₁₀H₁₄O ist entgegen den dort und S. 136 gemachten Angaben flüchtig; aus dem Roh-ke-ton krystallisieren Verunreinigungen aus, die viel Keton festhalten. Die noch im Gange befindlichen Untersuchungen über das Keton sollen später veröffentlicht werden.

steht — bei weiteren Umsetzungen hintanzuhalten, war der zum Cyclodecan führende Weg über das Cyclodecandioxim und Cyclodecandiamin frei; aus dem Diamin konnte durch erschöpfende Methylierung Cyclodecadien und aus diesem durch katalytische Hydrierung das Cyclodecan in guter Ausbeute gewonnen werden:



Daß die zum Zehnring geschlossene normale Kette in dem so dargestellten Kohlenwasserstoff erhalten geblieben ist, wird durch die Oxydation mit Salpetersäure erwiesen, die in guter Ausbeute Sebacinsäure liefert.

Beschreibung der Versuche.

Der vom Δ^{9-10} -Octalin zum 1,6-Diamino-cyclodecan führende Weg, den A. Schwartz ausgearbeitet hat, ist bereits früher⁵⁾ beschrieben worden; seitdem konnten jedoch die dort für die einzelnen Stoffe gegebenen Darstellungsmethoden noch wesentlich verbessert werden.

Δ^{9-10} -Octalin (II): Das als Ausgangsmaterial dienende Δ^{9-10} -Octalin muß über das Nitrosochlorid gereinigt werden. Es gelang trotz vieler Versuche nicht, aus einem Roh-octalin, welches aus einem Gemisch der β -Decalole durch Wasser-Abspaltung mittels Zinkchlorids erhalten worden war und etwa zur Hälfte aus Δ^{9-10} -Octalin bestand, Cyclodecan-1,6-dion in befriedigender Ausbeute zu erhalten.

Cyclodecan-1,6-dion (III): 2 g Octalin werden in 6,7 ccm reinem Eisessig (Merck) und 3,3 ccm Wasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung in einem raschen, mit ungewaschenem Ozon beladenen Sauerstoffstrom 2 Stdn. ozonisiert; zur Absorption von durch den Gasstrom mitgerissenem Octalin und Dion wird ein zweites, gekühltes Gefäß hinter das eigentliche Ozonisierungs-Gefäß geschaltet. Größere Mengen als 2 g auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam, weil sich bei längerer Dauer der Ozonisierung das Cyclodecandion in der Eisessig-Lösung verändert. Nach dem Verschwinden des Octalins wird die Lösung des Dions mit Wasser verdünnt und sofort mit Krystallsoda neutralisiert. Das krystallin ausfallende Dion wird abgesogen und aus Äther umkrystallisiert. Ausbeute: 617 g Rohprodukt aus 582 g Octalin; an reinem Dion etwa 60% d. Th.

⁵⁾ A. 474, 134f. [1930].

Cyclodecan-1.6-dion-dioxim (IV): 20 g Cyclodecandion werden in 400 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 40 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 50 g Natriumacetat (kryst.) in 240 ccm Wasser versetzt; p_H dieser Lösung ist = 5.0. Das in einer Menge von 22.95 g ausfallende rohe Dioxim (Schmp. etwa 218⁰) wird aus Pyridin umkrystallisiert. Zur völligen Reinigung einer größeren Menge wird ein bei 220—222⁰ schmelzendes Dioxim im Soxhlet-Apparat mit Äthylalkohol extrahiert; das aus dem Alkohol herauskommende Dioxim ist rein: Schmp. 231⁰. Ausbeute 350 g davon aus 400 g Dion. Bei genauer Innehaltung der angegebenen Versuchs-Bedingungen sind die Ausbeuten konstant; das Oxim vom Schmp. 134⁰ *), das dem ungesättigten Keton $C_{10}H_{14}O$ zugehört, entsteht dann nur in ganz geringer Menge.

Cyclodecan-1.6-diamin (V): 10 g Dioxim werden in 500 ccm absol. Äthylalkohol gelöst und durch Eintragen von 50 g fein geschnittenem Natrium in die Lösung reduziert. Nach beendeter Reaktion wird mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und die saure Lösung im Extraktionsapparat mit Äther zur Entfernung neutraler Reaktionsprodukte ausgezogen. Dann wird alkalisch gemacht und in lange dauernder Extraktion — das Diamin ist in Wasser erheblich löslich — das Diamin gewonnen. Es siedet unter 0.5 mm bei 92—97⁰ und erstarrt zu einem Krystallbrei (Ausbeute 7.5 g, d. s. 75 % d. Th.). Aus diesem lassen sich durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther (Sdp. 40⁰) in Stickstoff-Atmosphäre Krystalle vom Schmp. 50⁰ gewinnen. Beim 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140⁰ bleibt das Diamin unverändert.

Durch Umsetzung mit Essigsäure-anhydrid in ätherischer Lösung wird ein Gemisch zweier Diacetylverbindungen erhalten. Die eine ist leicht durch Umkrystallisieren aus Aceton, sowie aus heißem Wasser rein zu gewinnen; sie leitet sich von dem bei 50⁰ schmelzenden Diamin ab, da sie aus diesem als alleiniges Reaktionsprodukt entsteht; Schmp. 296⁰. Das leichter lösliche Isomere wird aus den Aceton-Mutterlaugen durch oftmaliges Umkrystallisieren, erst aus Wasser, dann aus Aceton, auf Schmelzpunkts-Konstanz gebracht: Schmp. 242⁰.

3.295 mg Diacetylverbindung, Schmp. 296⁰: 8.00 mg CO_2 , 3.00 mg H_2O . — 3.625 mg Sb. st.: 0.326 ccm N (16⁰, 741 mm).

$C_{14}H_{26}O_2N_2$. Ber. C 66.09, H 10.31, N 11.00. Gef. C 66.22, H 10.19, N 10.36.

3.325 mg Diacetylverbindung, Schmp. 242⁰: 8.05 mg CO_2 , 2.94 mg H_2O . — 3.975 mg Sb. st.: 0.359 ccm N (15⁰, 741 mm).

Gef. C 66.03, H 9.89, N 10.44.

Cyclodecadien (VI) und Cyclodecan (VII): 11.4 g Cyclodecandiamin werden in 60 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 19 g Methyljodid in 19 g Methylalkohol versetzt. Das Gemisch erwärmt sich; nach 3—4-stdg. Stehen reagiert es neutral. Nun werden 30 g einer Lauge, die aus 25 g KOH und 75 g Methylalkohol bereitet ist, zugegeben; nach dem Abkühlen läßt man von neuem eine Mischung von 19 g Methyljodid und 19 g Methylalkohol zutropfen. Nach 2-stdg. Stehen wird das Gemisch zum Sieden erhitzt, wieder 30 g der Lauge hinzugegeben und nach dem Abkühlen abermals die Mischung von 19 g CH_3J und 19 g $CH_3.OH$ hinzugefügt. Nach 2 Stdn. werden schließlich noch 30 g Methyljodid hinzugefügt, in die zum Sieden erhitzte Lösung 45 g Lauge gegeben; nach 3-stdg. Kochen läßt man das

*) Nicht 137⁰, wie früher angegeben.

quartäre Jodid auskristallisieren. Es wird einmal aus Äthylalkohol umkristallisiert; Ausbeute 25.5 g = 74 % d. Th.

3.971 mg Sbst.: 5.52 mg CO₂, 2.48 mg H₂O. — 4.906 mg Sbst.: 0.207 ccm N (22°, 741 mm).

C₁₆H₃₆N₂J₂. Ber. C 37.65, H 7.11, N 5.50. Gef. C 37.91, H 6.99, N 4.76.

20.4 g quartäres Jodid, in wenig Wasser von etwa 50° gelöst, werden mit 20 g Silbersulfat, die in Wasser suspendiert sind, 1 Stde. geschüttelt⁷⁾. Vom Silberjodid und -sulfat wird abgesaugt, aus dem Filtrat das Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Schwefelwasserstoff durch einen Kohlendioxyd-Strom vertrieben. Zu der Lösung wird nun eine konz. Lösung von Bariumhydroxyd zufließen gelassen, bis keine Fällung von Bariumsulfat mehr eintritt (dazu sind 240—320 ccm erforderlich). Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wird bei 30—35° unter 12—14 mm auf etwa 60 ccm eingengt, mit 10 g Kaliumhydroxyd versetzt und bei 0.1 mm in der von Willstätter⁸⁾ beschriebenen Apparatur destilliert. Bis alles Wasser abdestilliert ist, wird die Temperatur auf etwa 40° gehalten; dann wird sie allmählich bis auf 100° gesteigert und 1 Stde. auf dieser Höhe gehalten. Das Destillat wird in 3 hintereinander geschalteten, mit Äther-Kohlensäure gekühlten Gefäßen aufgefangen, ausgeäthert, die ätherische Lösung erst mit Essigsäure und dann mit Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit aus Platinoxid nach Adams-Shriner hergestelltem Katalysator hydriert, Aufnahme 1600 ccm Wasserstoff (20°). Nach dem Schütteln mit Sodalösung und Wasser wird die ätherische Lösung über Chlorcalcium und Natrium getrocknet und destilliert. Das Cyclodecan siedet unter 760 mm bei 201°; Probe mit Tetranitro-methan auf ungesättigten Kohlenwasserstoff negativ; Ausbeute 4.5 g, d. s. 80 % d. Th. (Die entsprechende Menge Cyclodecadien würde theoretisch 1440 ccm (bei 0°) Wasserstoff aufnehmen; es hat also sicher ein zweifach ungesättigter, monocyclischer Kohlenwasserstoff vorgelegen und kein einfach ungesättigter bicyclischer.)

3.247 mg Sbst.: 10.21 mg CO₂, 4.17 mg H₂O.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.76, H 14.37.

Physikalische Konstanten des im Vakuum über Natrium destillierten Cyclodecans: Sdp.₇₆₀ 201°, Sdp.₁₆ 82°; Schmp. +9.6°; $d_4^{20.4} = 0.8577$, $d_4^{19.6} = 0.8584$, daraus $d_4^{20} = 0.8580$, $n_{D,16}^{18.1} = 1.47181$, $M_{He} = 45.71$ (ber. 46.18), $EM_{He} = -0.47$, $n_D = 1.46922$, $n_B = 1.47758$, $n_\gamma = 1.48242$ (bei 20.0°), $M_\alpha = 45.51$ (-0.47), $M_\beta = 46.20$ (-0.48), $M_\gamma = 47.10$ (-0.50).

Viscosität	η_{20}	η_{40}	η_{60}	
Bezogen auf H ₂ O = 1 . . .	4.45	4.00	3.72	(Mittelwerte aus je 3 Messungen bei 3 verschied. Drucken)
in absol. Maß ¹⁰⁾	0.0448	0.0262	0.0176	mittlerer Fehler ± 0.03)

⁷⁾ Diese Abänderung der üblichen Vorschrift, bei der mit Silberoxyd gearbeitet wird, verdanken wir Hrn. Prof. K. Winterfeld, Freiburg i. Br., dem wir dafür an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen möchten. ⁸⁾ B. 46, 518 [1913].

⁹⁾ Die Ausbeute war bei mehreren Versuchen genau gleich groß.

¹⁰⁾ Nach Landoilt-Börnstein, 5. Aufl., I, 136, Tabelle b, Messungen von Bingham u. White.

Zum Vergleich seien die Messungen am *cis*- und *trans*-Decalin, die im selben Viscosimeter ausgeführt wurden, wiedergegeben¹¹⁾:

<i>cis</i> -Dekalin	η_{20}	η_{40}	η_{60}	
Bezogen auf $H_2O = 1$...	3.20	3.23	3.27	± 0.02
in absol. Maß	0.0322	0.0212	0.0155	
<i>trans</i> -Dekalin	(Die Werte von zwei auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparaten stimmten genau überein.)			
Bezogen auf $H_2O = 1$...	2.04	2.18	2.28	± 0.02
in absol. Maß	0.0205	0.0143	0.0108	

Oxydation des Cyclodecans zu Sebacinsäure¹²⁾: 1 g Cyclodecan wurde mit 20 g konz. Salpetersäure ($d = 1.20$) 8 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Krystalle besaßen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 132⁰ und gaben mit Sebacinsäure (aus δ -Keto-sebacinsäure¹³⁾) keine Depression.

Die Verbrennungswärme des Cyclodecans wurde auf 2 Weisen bestimmt, indem einmal geschützt verbrannt wurde mit Cellophan und Vaseline als Hilfssubstanz, das andere Mal offen. Bei der geschützten Verbrennung wurde von Dr. Havekoß¹⁴⁾ als Mittel von 4 Versuchen gefunden 11243 ± 5 kcal pro g, d. s. 1575.8 ± 0.7 kcal pro Mol bei konst. Volumen; bei der ungeschützten als Mittel von zwei Versuchen 11191 kcal pro g. Dieses Mittel stimmt nahe überein mit dem Mittelwert 11177 kcal pro g, d. s. 1566.5 kcal pro Mol, den Dr. Becker, der so freundlich war, die Bestimmungen im Laboratorium von Prof. Dr. W. A. Roth in Braunschweig auszuführen, aus 5 gut übereinstimmenden Einzelwerten bei ebenfalls offen durchgeführter Verbrennung fand. Da nach mehreren Versuchen von Dr. Havekoß in 30 Min. etwa 1 mg Cyclodecan aus dem Verbrennungs-Schälchen verdampft, dürfte der bei der geschützten Verbrennung gefundene Wert der richtige sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei an dieser Stelle für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit unser bester Dank ausgesprochen.

118. Alexander Schönberg und Adolf Stephenson: Über die Konstitution des photodimeren Thiophosgens (23. Mitteil. über organische Schwefelverbindungen¹⁾).

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
(Eingegangen am 6. März 1933.)

I. B. Rathke^{1a), 2)} hat seinerzeit festgestellt, daß bei Gegenwart von etwas Salzsäure sich Thiophosgen unter Einwirkung des Sonnenlichtes polymerisiert. Obwohl wegen der leichten Zersetzlichkeit des Polymerisationsproduktes bei den Molekulargewichts-Bestimmungen keine eindeutigen Ergebnisse erzielt wurden³⁾, hat B. Rathke, wie sich durch unsere Versuche ergeben hat, mit Recht eine Dimerisation angenommen, und zwar vermutete

¹¹⁾ vergl. Ruzicka, Helv. chim. Acta **14**, 1177—1178 [1931].

¹²⁾ vergl. Willstätter, B. **40**, 969 [1907]. ¹³⁾ A. **441**, 31 [1925].

¹⁴⁾ Einzelheiten der Bestimmungen wird Hr. Dr. Havekoß an anderer Stelle veröffentlicht. ¹⁾ 22. Mitteil.: B. **66**, 250 [1933].

^{1a)} A. **167**, 205 [1873]. ²⁾ B. **21**, 2539 [1888].

³⁾ Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden als Dampfdichte-Bestimmungen in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols ausgeführt.