

trans-N-Methyl-dekahydro-chinolin.

Zu 6.5 g *trans*-Dekahydro-chinolin vom Schmp. 48° wurde ein Gemisch von 2.15 g Ameisensäure und 4.0 g 35-proz. Formaldehyd-Lösung (d. i. je 1 Mol) gegeben und bis zur Beendigung der Gasentwicklung (etwa 9 Stdn.) auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Isolierung der Rohbase erfolgte wie bei der entspr. *cis*-Verbindung angegeben. Es wurden 6.12 g Base vom Sdp. 205—207° erhalten. Bei erneuter Destillation wurde neben einem kleinen Vorlauf eine Hauptfraktion vom Sdp. 204—205° aufgefangen.

4.921 mg Sbst.: 14.120 mg CO₂, 5.540 mg H₂O. — 4.730 mg Sbst.: 0.361 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₀H₁₉N. Ber. C 78.35, H 12.50, N 9.14.

Gef. „ 78.28, „ 12.60, „ 8.94.

Pikrat: Fällung aus der ätherischen Lösung. Umkrystallisation aus Wasser. Schmp. 173°.

Pikrolonat: Die Fällung aus ätherischer Lösung ergab feine Nadeln, die aus viel absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 205.5°.

Goldsalz: Fällung in der üblichen Weise. Schmp. 107.5°.

340. Lothar Birckenbach, Josef Goubeau und Hans Kolb: Über die Reaktion von Silbersalzen 2-basischer (mehrbasischer) Säuren mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen (XXVIII. Mitteil.¹) zur Kenntnis der Pseudohalogene).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 18. September 1934.)

Bisher²) haben wir über Eigenschaften und charakteristische Umsetzungen negativ 1-wertiger, anorganischer und organischer Elementgruppen berichtet, also über die Reste 1-basischer Säuren, von den stärksten bis zu den schwächsten, die wir wegen ihrer Halogen-Ähnlichkeit als „Pseudohalogene“ bezeichneten³); sie alle genügen der nachstehenden Formel, die wir als Konsequenz von theoretischen Betrachtungen bezüglich der Außen-elektronen-Zahl eines Halogen-Atoms⁴) aufgestellt hatten⁵): Σ Außen-elektronen + Σ Bindungs-elektronen = $8n + [2m] - 1$ (n = Anzahl der Atome ohne H-Atome, m = Anzahl der H-Atome) oder unter Heraussetzung des charakteristischen Elektronen-Septetts:

$$\Sigma \text{ Außen-elektronen} + \Sigma \text{ Bindungs-elektronen} = 8[n - 1] + [2m] + 7.$$

¹) XXVII. Mitteil.: B. 67, 1420 [1934].

²) Seit 1925 hauptsächlich in diesen Berichten.

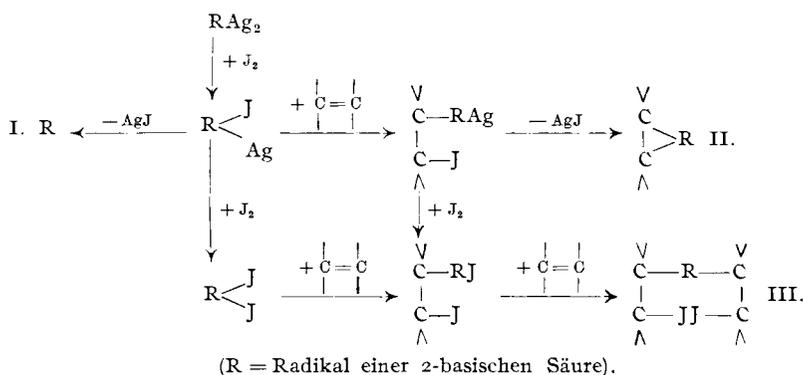
³) Birckenbach u. Kellermann, B. 58, 786 [1925].

⁴) Ausdrücklich wird vermerkt, daß allen diesen Betrachtungen die Elektronen-Verhältnisse der freien Radikale zugrunde liegen, die, von verschwindenden Ausnahmen abgesehen, nicht bekannt sind, da sie als Moleküle mit unpaaren Elektronen äußerst reaktionsfähig sind und daher sehr rasch Verbindungen eingehen bzw. sich dimerisieren, wie z. B. (SCN)₂, (SeCN)₂, (CN)₂ usw. Für die von uns als „Pseudohalogene“ bezeichneten Elementgruppen ist charakteristisch, daß sie in Verbindungen das Bestreben haben, das ihnen im Radikal fehlende Elektron besonders stark zu binden, d. h. negative Ionen zu bilden, eine Eigenschaft, die zahlenmäßig als Elektronen-Affinität erfaßt werden kann.

⁵) Birckenbach u. Goubeau, B. 64, 219 [1931].

In vielen Anwendungen haben wir die Brauchbarkeit unserer Anschauungen und ihre Fruchtbarkeit für die Betrachtung rein chemischer Probleme zeigen können⁶⁾.

Nun war der weitere Schritt nötig, auch das Verhalten 2-wertiger und damit mehrwertiger Elementgruppen zu prüfen. Von ihnen ist kein grundsätzlich anderes Verhalten zu erwarten, wie sich bereits bei Umsetzungen mit Jod in Benzol gezeigt hatte⁷⁾. Weil grundlegend, wurde eingangs die Umsetzung der 2-basischen Silbersalze mit Jod und Cyclohexen studiert. Überträgt man die aus den gleichen Umsetzungen mit 1-basischen Silbersalzen früher gewonnenen Erkenntnisse, veranschaulicht durch die Gleichungen⁸⁾: $\text{AgHlg} + \text{J}_2 \rightarrow \text{AgJ} + \text{J.Hlg}$; $\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{J.Hlg} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{HlgJ}$ (Hlg = Pseudohalogen), so ergibt sich für die 2-basischen Silbersalze folgendes Reaktionsschema:



Demzufolge können hier 3 verschiedene Reaktionsprodukte auftreten: Das Radikal der 2-basischen Säure (I), frei oder polymerisiert; der Ester der 2-basischen Säure mit einem α -Diol (II), unter Umständen ein Polymerisationsprodukt⁹⁾; der Di- $[\alpha$ -jod-alkyl]-ester der 2-basischen Säure (III).

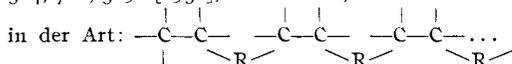
In der Tat vollzogen sich die mit Silbersalzen 2-basischer Säuren durchgeführten, im Versuchs-Teil beschriebenen Jod-Cyclohexen-Umsetzungsprozesse, soweit sie überhaupt gelangen, gemäß vorstehendem Schema. Reaktionsprodukt III wurde in allen Fällen erhalten, mengenmäßig immer im Vorrang vor dem Reaktionsprodukt II; dieses bildete sich nur beim Silberoxalat in größerer Menge. Ob sich das Mengenverhältnis der Produkte II und III durch Variation der Versuchs-Bedingungen ändern läßt, könnte durch Versuchs-Reihen entschieden werden, ist indeß im Rahmen unserer Betrachtung belanglos. Reaktionsprodukt I trat nur bei Silbersulfid auf,

⁶⁾ vergl. auch G. Bähr, Ztschr. physikal. Chem. (A) **168**, 363 [1934].

⁷⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. **66**, 1283 [1933].

⁸⁾ Birckenbach, Goubeau u. Berninger, B. **65**, 1339 [1932].

⁹⁾ W. H. Carothers u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2560 [1929], **52**, 314, 711, 3292 [1930], stellten fest, daß diese Ester leicht der Polymerisation anheimfallen



hier jedoch als Hauptprodukt; sein Auftreten dürfte die Folge der im Sulfid an einem Atom sitzenden beiden negativen Ladungen sein. Versuche mit anderen Metallsalzen erübrigten sich, da mit einiger Sicherheit nur eine Wiederholung der früher aufgefundenen Verhältnisse¹⁾ zu erwarten war. Auch von Versuchen mit Salzen 3- und mehrbasischer Säuren konnte für den hier verfolgten Zweck abgesehen werden; ihre Durchführung hätte großen Zeitaufwand erfordert, weil sich die Zahl der möglichen Reaktionsprodukte noch erhöht, und sie versprach keine grundsätzlich anderen Erkenntnisse als die bei den 2-basischen gewonnenen.

Im ganzen kommen wir also, angesichts einer in den wesentlichsten Punkten konformen Äußerung der 1- und 2-wertigen Elementgruppen, zu der Ansicht, daß beide Gruppen nur dadurch unterschieden sind, daß die 1-wertigen ein Atom, die 2- und mehrwertigen 2 und mehrere Atome in der Gruppe bergen, die im Radikal je von einem Elektronen-Septett umgeben sind. Der Hauptunterschied liegt demnach darin, daß man eine Reaktion bei 1-wertigen einmal, bei mehrwertigen Gruppen sukzessive mehrmals an der gleichen Gruppe vornehmen kann. Besonders deutlich offenbart sich das bei den mehrbasischen organischen Säuren, da hier jede Carboxylgruppe ein solches Atom mit Elektronen-Septett besitzt, bzw. in Verbindungen eine negative Ladung hat. Diese Auslegung mehrbasischer Säure-Reste als mehrfach 1-basische wird besonders plausibel bei der Betrachtung der sauren Reste mehrbasischer Säuren, z. B. HSO_4' , $\text{H}_2\text{PO}_4'$, welche sich als negativ 1-wertige Reste präsentieren, als Pseudohalogene, wie kürzlich G. Bähr⁶⁾ sehr schön am Äthynyl-Radikal gezeigt hat.

Demgemäß stellen wir zur Kennzeichnung der 2-wertigen negativen Elementgruppen die Formulierung auf:

Σ Außen-elektronen + Σ Bindungs-elektronen = $8 [n - 2] + [2m] + 7 + 7$
und nicht — mit Ausnahme des Sulfids, Selenids usw. —:

Σ Außen-elektronen + Σ Bindungs-elektronen = $8 [n - 1] + [2m] + 6$
und ganz allgemein lassen sich alle negativen Elementgruppen in dem Ausdruck zusammenfassen:

Σ Außen-elektronen + Σ Bindungs-elektronen = $8 [n - w] + [2m] + w \cdot 7$,
wobei n die Anzahl Atome in der Gruppe, abzüglich der H-Atome, m die Anzahl der H-Atome und w die Wertigkeit des Säure-Restes bedeutet.

Beschreibung der Versuche.

Silbersulfid-Jod-Cyclohexen.

Die Aufschlammung von 12.4 g Ag_2S ($\frac{1}{20}$ M.) in einem Gemisch aus gleichen Teilen Cyclohexen und Äther verbrauchte innerhalb 12 Stdn. 14.0 g Jod ($\frac{1}{9}$ M.). Vom entstandenen Silberjodid wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Das im Vakuum zu Sirup-Dicke eingedampfte Reaktionsprodukt, in welchem sich elementarer Schwefel abgeschieden hatte, wurde mit Chloroform aufgenommen, der Schwefel abfiltriert und mit Chloroform nachgewaschen. Da sich das Öl auch bei der Vakuum-Destillation zersetzte (Geruch nach Mercaptan!), wurden die anhaftenden Lösungsmittel durch Absaugen auf dem Wasserbade im Vakuum entfernt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Ausbeute 2.4 g. Freier Schwefel erhalten: 0.850 g S, ein-

schließlich des aus dem Reaktionsrückstand mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Schwefels.

0.1180 g Sbst.: 4.46 ccm n_{10}° -AgNO₃¹⁰⁾, 0.0938 g BaSO₄. — 0.3010 g Sbst. in 20 ccm Äthylenbromid: $\Delta = 0.233^0$.

C₁₂H₂₀SJ₂ (I). Ber. S 7,12, J 56.41, M.-G. 450.

C₆H₁₀S (II). „ „ 28.09, — „ „ 114.1.

Gef. „ 10.91, „ 48.31, „ 350.0.

Nach dem Analysen-Befund dürfte es sich um ein Gemisch der beiden Substanzen (I) und (II) handeln, deren Trennung durch fraktionierte Destillation infolge eintretender Zersetzung nicht gelang. Berechnet man aus den Daten den M.-%-Gehalt an Cyclohexen-1.2-sulfid, so beträgt er 18.5% aus dem S-Wert, 14.5% aus dem J-Wert, 30% aus dem M.-G. Während die beiden ersten Werte befriedigend übereinstimmen — der zu hohe S-Wert kann mit unvollkommener Entfernung des elementaren Schwefels bei der Aufbereitung in Zusammenhang gebracht werden —, weicht der aus dem M.-G. errechnete ganz erheblich ab. Indessen neigen, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, die M.-G. aller Di-[1-jod-cyclohexyl]-ester aus derzeit ungelärten Gründen dazu, zu tiefe Werte zu geben.

Die Gesamt-Ausbeute beträgt 65% und verteilt sich unter Berücksichtigung des Reaktions-Schemas (S. 1730) folgendermaßen auf die einzelnen Reaktionsprodukte: freier Schwefel (I): 55%; Cyclohexylen-1.2-sulfid (II): 2%; Di-[1-jod-cyclohexyl]-sulfid (III): 10%. Da nach Reaktion I und II des Schemas pro Atom Ag nur 1 Atom J, dagegen nach III 2 Atome J verbraucht werden, so läßt sich aus dem Jod-Verbrauch herleiten, in welchem Anteil die Reaktion III vor sich geht, nämlich 15% für III, 85% für I und II, was mit den tatsächlichen Ausbeuten übereinstimmt.

Silbersulfat-Jod-Cyclohexen.

15.6 g Silbersulfat (Merck) ($\frac{1}{20}$ M.), in Äther-Cyclohexen suspendiert, verbrauchten innerhalb 14 Tagen nicht ganz 20 g Jod ($\frac{1}{6}$ M.), entsprechend 60% Umsatz nach III (s. Schema). Beim Aufarbeiten des dunkelgefärbten, teerigen Reaktionsgemisches hinterblieb ein zähes, schwarzes Öl, das sich während der Vakuum-Destillation unter starker Jod-Abscheidung und Verkohlung des Rückstandes vollkommen zersetzte. Diese Oxydations- und Zersetzungs-Erscheinungen könnten in einer intermediären Bildung von Schwefeltetroxyd nach I (Schema) ihre Erklärung finden, das nach Schwarz und Achenbach¹¹⁾ ein sehr kräftiges Oxydationsmittel ist. Auch bei dem erst-erhaltenen Produkt lag der Jod-Bestimmung zufolge schon Zersetzung vor.

0.9708 g Sbst.: 45.80 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₂H₂₀O₄SJ₂. Ber. J 49.39. Gef. J 59.89.

Silberwolframat-Jod-Cyclohexen.

8 g Silberwolframat ($\frac{1}{60}$ M.) in gleichen Teilen Cyclohexen-Äther verbrauchten innerhalb mehrerer Monate keine 2 g Jod ($\frac{1}{60}$ M.). Aus dem Reaktionsgemisch, das campher-ähnlich roch, konnte nur Wolframsäure in Spuren isoliert werden.

¹⁰⁾ bestimmt nach Carius; in allen anderen Fällen durch Verseifen mit alkohol. KOH.

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 271 [1934].

Silbercarbonat-Jod-Cyclohexen.

10 g Silbercarbonat ($\frac{1}{28}$ M.) setzten sich in Cyclohexen-Äther innerhalb eines Tages vollständig mit 18 g Jod ($\frac{1}{7}$ M.) um, entsprechend einem Umsatz von 100% nach III (s. Schema). Es resultierte eine hell-orange gefärbte Flüssigkeit mit schwachem, an Campher erinnerndem Geruch, welche sich auch im Vakuum nicht unersetzt destillieren ließ. Die Jod-Bestimmung ergab, wie auch der Jod-Verbrauch erwarten ließ, reines Di-[I-jod-cyclohexyl]-carbonat, eine in reinem Zustand wohl farblose Flüssigkeit. Das M.-G. fiel auch hier zu niedrig aus, und zwar gleichmäßig in allen Lösungsmitteln. Ausbeute 14.0 g (80% d. Th.).

2.0078, 1.6763 g Sbst.: 83.15, 71.34 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.6059, 0.9778 g Sbst. in 20, 30 ccm Benzol: $\Delta = 0.575^{\circ}$, 0.380° , 0.885° , 0.580° . — 0.5749 g Sbst. in 15 ccm Äthylbromid: $\Delta = 0.396^{\circ}$.

C₁₃H₂₀O₃J₂. Ber. J 53.10, M.-G. 478.0.
Gef. „ 52.56, 54.01, „ 304.5, 307.1, 319.3, 324.8, 319.5.

Silberoxalat-Jod-Cyclohexen.

In rascher Reaktion wurden von 15 g Silberoxalat ($\frac{1}{20}$ M.) in Cyclohexen-Äther 18—19 g Jod ($\frac{1}{7}$ M.) verbraucht, entsprechend einem Umsatz nach III (s. Schema) von 50%. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes blieb neben Silberjodid eine schwarze, körnige, unsmelzbare, jod-freie Substanz zurück, welche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war und aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem polymeren Oxalsäure-ester des Cyclohexan-diols-(1.2) entstanden ist. Auch beim Abdampfen des Äthers hinterblieb die gleiche Substanz, die dann nicht mehr in Lösung gebracht werden konnte. Daneben ließ sich in ungefähr gleicher Ausbeute eine in Alkohol und Äther lösliche Substanz isolieren, welche nach weitgehender Reinigung und Umkrystallisation aus Alkohol schwach gelbliche Krystalle ergab, welche sich als Di-[I-jod-cyclohexyl]-oxalat erwiesen; Schmp. 118—119°.

0.2225 g Sbst.: 0.2675 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.3924, 0.6750 g Sbst.: 15.03, 26.49 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₄H₂₀O₄J₂. Ber. C 33.20, H 3.98, J 50.17. Gef. C 32.79, H 4.51, J 48.62, 49.81.

In der unlöslichen Substanz konnte nach mehrmaliger Extraktion mit Alkohol kein Jod nachgewiesen werden. Sie entsprach einer Zusammensetzung (C₄H₄O)_x, während der Oxalsäure-ester des Cyclohexan-diols-(1.2) C₈H₁₀O₄ fordert; demnach ist Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff eingetreten, nicht genau im Verhältnis, wie es dem Wasser entspricht.

0.1695, 0.1673 g Sbst.: 0.4303, 0.4216 g CO₂, 0.0926, 0.0872 g H₂O.
(C₄H₄O)_x. Ber. C 70.04, H 5.88. Gef. C 69.23, 68.73, H 6.11, 5.83.

Silbersuccinat-Jod-Cyclohexen.

Analyse des Silbersuccinats. 0.4922 g Sbst.: 29.38 ccm n_{10} -NaCl.

C₄H₄O₄Ag₂. Ber. Ag 65.03. Gef. Ag 64.41.

16.5 g Silbersuccinat setzten sich in $\frac{1}{2}$ Tag mit 18 g Jod um und verbrauchten in 2 Tagen noch weitere 2 g Jod, entsprechend einem Umsatz nach III (s. Schema) von 60%. Beim Aufarbeiten des Versuches ist es notwendig, Wasser fern zu halten, da sonst Bernsteinsäure in größerer Menge

anfällt. Der als Verdünnungsmittel gebrauchte Äther wurde abdestilliert, das Öl, in dem sich etwas feste Substanz befand, wurde mit Chloroform aufgenommen und mit Petroläther versetzt, wodurch Bernsteinsäure ausfiel. Schmp. 185,5°. Der Rest wurde im Vakuum soweit wie möglich von den Lösungsmitteln befreit. Das anfallende Öl konnte jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ausbeute 18,5, 13,0 g (70, 50 %, ber. auf das Silbersalz; vergl. auch Jod-Umsatz). Da sich das Reaktionsprodukt nicht unzersetzt destillieren ließ, mußte von einer weitergehenden Reinigung Abstand genommen werden.

Darstellung I: 0,5619, 0,6973 g Sbst.: 19,59, 24,19 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0,7495 g Sbst. in 20 ccm Äthylenbromid: $\Delta = 0,519^{\circ}$. — Darstellung II: 0,7585, 0,6481 g Sbst.: 25,86, 22,05 ccm n_{10} -AgNO₃. — 1,5174 g Sbst. in 20 ccm Äthylenbromid: $\Delta = 0,862^{\circ}$.

$C_{16}H_{24}O_4J_2$. Ber. J 47,53, M.-G. 534,0.

Darstellung I. Gef. „ 44,26, 44,03, „ 395,0 (schwach gelbbraun).

Darstellung II. „ „ 43,27, 43,19, „ 477,0 (gelb).

Bei der Darstellung II errechnet sich unter der Annahme einer Verunreinigung von Cyclohexan-diol-(1.2)-succinat ein Gehalt desselben von 9 %, aus dem Jod-Wert und aus dem M.-G. ein solcher von 17 %.

Silber-*o*-phthalat-Jod-Cyclohexen.

Analyse des Silberphthalats. 0,3340 g Sbst.: 17,54 ccm n_{10} -NaCl.

$C_8H_4O_4Ag_2$. Ber. Ag 56,81. Gef. Ag 56,66.

13,7 g Silberphthalat ($\frac{1}{28}$ M.) verbrauchten in 10 Min. unter heftiger Reaktion (Aufsieden des Äthers) 18 g Jod ($\frac{1}{7}$ M.), entsprechend einem vollständigen Umsatz nach III (s. Schema). Es resultierte eine feste Substanz, leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform. Beim Lösen in Chloroform verblieb beim Rohprodukt ein unlöslicher Bestandteil, Phthalsäure, mit Natronlauge zu titrieren; Schmp. 194°. Das Haupt-Reaktionsprodukt, von dem 12,5 g (60 % Ausbeute) erhalten wurden, stellt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton rein weißes, geruchloses Di-[1-jod-cyclohexyl]-phthalat dar, Schmp. 126°.

3,686, 3,992 mg Sbst.: 5,425, 5,900 mg CO₂, 1,372, 1,518 mg H₂O. — 0,5492, 0,3309 g Sbst.: 18,54, 11,16 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0,3336 g Sbst. in 20 ccm Äthylenbromid: $\Delta = 0,169^{\circ}$.

$C_{20}H_{24}O_4J_2$. Ber. C 41,23, H 4,16, J 43,61, M.-G. 582.

Gef. „ 40,14, 40,31, „ 4,16, 4,25, „ 42,85, 42,83, „ 535.