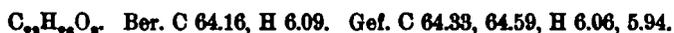
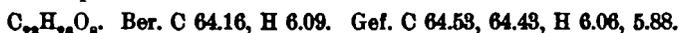


die ber. Menge (5.1 ccm) 2-n-NaOH tropfenweise zugesetzt, die Lösungsmittel wurden im Vak. bei Zimmertemp. verdampft. Die Verätherung mit Brompropioveratron erfolgte wie oben beschrieben bei 150° im Bombenrohr. Nach Verdampfen des Xylols und Benzols im Vak. wurde ein braunes Harz erhalten, das sich aus heißem Alkohol kristallin abschied. Nach 6-maligem Umlösen aus Alkohol war der Schmelzpunkt konstant 159—160°.



Acetylierung des bromierten Äthers: 2 g bromierter Äther wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 0.5 g entwässertem Natriumacetat 10 Stdn. bei 150° im Bombenrohr erhitzt. Nach Ausgießen in Wasser wurde ein dunkelbraunes Öl erhalten, das, aus Alkohol umgefällt, einen grünlichgelben Stoff ergab. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmp. 157—159°. Der Mischschmp. mit dem oben dargestellten Acetat war der gleiche.



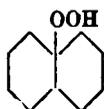
Hrn. Prof. Dr. A. v. Wacek spreche ich auch an dieser Stelle für seinen wertvollen wissenschaftlichen Rat meinen besten Dank aus. Frln. G. Blaha bin ich für ihre präparative Mitarbeit zu großem Dank verpflichtet.

### 129. Rudolf Criegee: Ein neuer Weg in die Cyclodecanreihe.

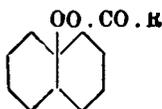
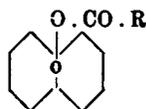
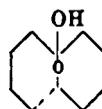
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. September 1944.)

Wie vor kurzem<sup>1)</sup> berichtet wurde, wird Dekalin bei 110° durch Sauerstoff in ein kristallisiertes Peroxyd I verwandelt, das sich unter milden Bedingungen zu II acetylieren oder zu III benzoylieren läßt. Beim Erhitzen für sich oder in einem geeigneten Lösungsmittel erleiden diese Säurederivate eine Umlagerung in isomere, schön kristallisierte Verbindungen. Die Umlagerung besteht darin, daß sich ein Sauerstoffatom der Peroxydgruppe zwischen eine benachbarte C-C-Bindung, und zwar zwischen die C-Atome 9 und 10 des Dekalins schiebt, so daß Stoffe der Konstitution IV und V, also Ester des Cyclohalbacetals VI entstehen. Bei



I.

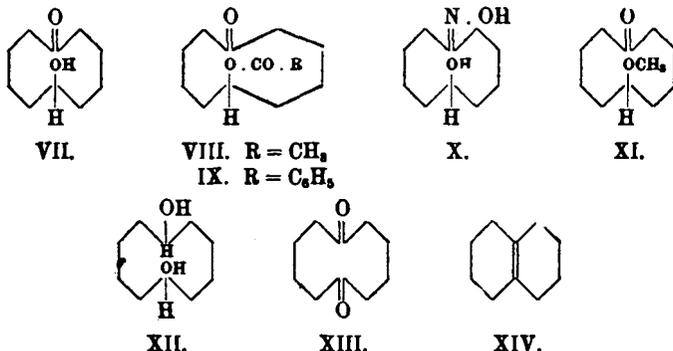
II. R = CH<sub>3</sub>  
III. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>IV. R = CH<sub>3</sub>  
V. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

VI.

der alkalischen Verseifung von IV und V bildet sich das mit VI isomere Cyclodecanol-(1)-on-(6) (VII), das als Oxyketon ein Acetat VIII, Benzoat IX und Oxim X liefert. Merkwürdigerweise läßt es sich mit methylalkoholischer Salzsäure in einen Methyläther verwandeln, der sich nicht

<sup>1)</sup> B. 77, 22 [1944].

von der Cycloform VI ableitet, sondern auf Grund seines UV-Spektrums und seiner Fähigkeit zur Oximbildung die Konstitution XI besitzen muß<sup>2)</sup>.



Daß es sich bei VII und seinen Derivaten tatsächlich um Cyclodecanderivate handelt, folgt aus seiner Reduktion mit Natriumamalgam, die zu zwei stereoisomeren Cyclodecandiolen (XII) führt, von denen das eine identisch ist mit einem Diol, das W. Hückel<sup>3)</sup> durch katalytische Hydrierung des aus  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin (XIV) erhaltenen Cyclodecandions XIII gewonnen hat.

Die Umlagerung der Säurederivate des Dekalinperoxyds ist nicht ohne Analogien. So erhielten H. Wieland und J. Maier<sup>4)</sup> bei dem Versuch der Benzoylierung des Tritylhydroperoxyds statt des erwarteten Benzoats (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C.OO.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> die isomere Verbindung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)C.O.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Auch die bekannte Umlagerung des Ditritylperoxyds (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C.OO.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> beim Erhitzen in den Diphenyläther des Benzpinakons (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.O)C.C(O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> gehört hierher.

Hrn. Dr. W. Wasmer bin ich für die Aufnahme von UV-Spektren, Frh. R. Jakob für die Durchführung der Analysen zu Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche.

Acetat des Dekalinperoxyds (II): In 50 ccm Essigsäureanhydrid, dem 0.1 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt war, wurden bei 0° allmählich 8.5 g Peroxyd eingetragen. Man überließ die Lösung einige Stunden bei der gleichen Temperatur sich selbst und goß dann in Eiswasser. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Wasser und Bicarbonatlösung von Essigsäure befreit. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbliebene Öl wurde bei 0.02 Torr destilliert. Sdp.<sub>0.02</sub> 86 bis 92°. Farblose, mäßig bewegliche Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen im Reagensglas stürmisch zersetzt. Beim Stehenlassen in Eis scheiden sich Krystalle des Umlagerungsproduktes IV (s. u.) ab, das sich offenbar bei der zur Destillation erforderlichen Temperatur bereits in geringer Menge gebildet hat. Das Filtrat wurde verbrannt; das Ergebnis der Analyse zeigt, daß noch eine sauerstoffärmere Verunreinigung vorhanden sein mußte.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (212.28). Ber. C 67.89, H 9.50. Gef. C 69.13, H 9.40.

<sup>2)</sup> Ob es sich bei dem Isomerenpaar VI—VII um eine Tautomerie handelt, bedarf noch einer gesonderten Untersuchung.

<sup>3)</sup> A. 474, 121 [1929].

<sup>4)</sup> B. 64, 1207 [1931].

Nach 5-monatigem Stehenlassen hatte sich der größte Teil der Flüssigkeit in das krystallisierte Isomerisierungsprodukt verwandelt.

Acetat des 1-Oxy-1.6-oxido-cyclodecans (IV): Ein Teil des rohen Acetylierungsproduktes wurde mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erwärmt. Bei 110° trat eine Reaktion unter Aufsieden und Gasentwicklung ein, die nach wenigen Minuten abgeklungen war. Nach dem Abdestillieren des Anhydrids im Vak. erstarrte der Rückstand. Aus schwach verd. Methanol krystallisierten derbe, sechseckige Prismen vom Schmp. 104.5°. Die Verbindung ist auch im Hochvak. sublimierbar.

$C_{12}H_{20}O_3$  (212.28). Ber. C 67.89, H 9.50. Gef. C 67.94, H 9.62.

Das Acetat kann auch direkt aus Dekalinperoxyd hergestellt werden: 18.1 g Peroxyd wurden in 100 ccm Essigsäureanhydrid auf 110° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Im ganzen wurden 8.5 g = 40% reines Reaktionsprodukt gewonnen. Daneben entstanden destillierbare Flüssigkeiten, die noch nicht untersucht wurden.

Benzoat des 1-Oxy-1.6-oxido-cyclodecans (V): 0.28 g des Dekalinperoxyd-benzoats vom Schmp. 67—68°<sup>1)</sup> wurden in 2 ccm Pyridin mit 0.2 g salzsaurem Pyridin 1 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in verd. Schwefelsäure gegossen und das ausgefallene Öl durch Stehenlassen im Eisschrank zur Krystallisation gebracht (0.15 g). Aus verd. Methanol kleine glänzende Prismen vom Schmp. 96—97°, bei langsamem Krystallisieren aus wenig reinem Methanol derbe sechsseitige Prismen.

$C_{17}H_{22}O_3$  (274.35). Ber. C 74.42, H 8.08. Gef. C 74.50, H 8.00.

Auch durch kurzes Erwärmen in Pyridin allein oder in Eisessig oder auch ohne Lösungsmittel auf 120° läßt sich die Umlagerung durchführen.

Genau so wie das Acetat läßt sich auch das Benzoat direkt aus dem Dekalinperoxyd herstellen: 8.5 g Peroxyd in 20 ccm reinem Pyridin wurden zu einer Mischung von 8 g (ber. 5.8 g) Benzoylchlorid und 20 ccm Pyridin gegeben. Die Reaktion vollzog sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und wurde durch kurzes Erwärmen auf 100° beendet. Nun wurde in 500 ccm verd. Schwefelsäure gegossen und das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene Öl wurde mit 20 ccm Methanol versetzt und in Eis gestellt. Erhalten 6.9 g Benzoat vom Schmp. 97—98°, aus der Mutterlauge weitere 1.1 g, zusammen 58% d. Theorie.

1.6-Cyclodecanol-(1)-on-(6) (VII): 4.8 g des Benzoats vom Schmp. 97—98° wurden mit 10 ccm einer 1.9-n. methylalkohol. Kalilauge, 40 ccm Methanol und 2 ccm Wasser 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die mit  $n_{10}/10$ -HCl genau neutralisierte Lösung wurde vom Methanol befreit und mit Chloroform kontinuierlich extrahiert. Der Verdampfungsrückstand der getrockneten Chloroformlösung erstarrte und wurde aus 30 ccm Benzin (Sdp. 50—60°) umkrystallisiert: Kleine glänzende Prismen, Schmp. 70°. Ausb. nach Aufarbeitung der Mutterlauge 3.7 g = 90% d. Theorie. Das Oxyketon ist in allen Lösungsmitteln außer Petroläther, auch in Wasser, leicht löslich und läßt sich im Hochvak. (Badtemp. 60°) sublimieren.

$C_{10}H_{16}O_2$  (170.26). Ber. C 70.54, H 10.66. Gef. C 70.45, H 10.55.

Auf gleiche Weise und in gleicher Ausbeute läßt sich die Verbindung durch Verseifung des entsprechenden Acetats gewinnen.

Acetat VIII: Aus dem Oxyketon mit Acetylchlorid in Pyridin. Farbloses Öl. Sdp.<sub>0.15</sub> 108°. Bildet mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in 50-proz. Methanol ein in derben Prismen krystallisierendes Oxim vom Schmp. 85°.

$C_{12}H_{21}O_3N$  (227.3). Ber. C 63.40, H 9.31. Gef. C 63.44, H 9.19.

Benzoat IX: Aus dem Oxyketon in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid. Aus verd. Methanol stumpfe Nadelchen vom Schmp. 61°.

$C_{17}H_{22}O_3$  (274.35). Ber. C 74.42, H 8.08. Gef. C 74.23, H 7.95.

Das Oxim kommt aus verd. Methanol in schönen Sternen heraus, die bei 101–102° schmelzen.

$C_{17}H_{23}O_3N$  (289.37). Ber. C 70.56, H 8.01. Gef. C 70.36, H 8.14.

Oxim X: 0.17 g des Oxyketons wurden mit 0.1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0.3 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser knapp zum Sieden erwärmt. Beim Erkalten Abscheidung von schönen Nadeln, die sich aus Benzol umkrystallisieren ließen. Schmp. 111–112°.

$C_{10}H_{19}O_2N$ . Ber. C 64.83, H 10.34. Gef. C 65.18, H 10.30.

Methyläther XI: 2.75 g Oxyketon wurden mit 80 ccm  $n_{10}$ -absol.-methylalkohol. Salzsäure und 5 g geglühtem Natriumsulfat 70 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann wurde mit Silbercarbonat neutralisiert. Das Filtrat wurde durch Abdestillieren mit einer Kolonne vom Methanol befreit und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Öl wurde nach dem Aufnehmen in Äther bei 12 Torr destilliert: Sdp. 125–129°.  $d_4^{20}$  1.001. UV-Absorption in Cyclohexanlösung: Starke Bande mit Maximum bei 290  $m\mu$ .

$C_{11}H_{20}O_2$  (184.27). Ber. C 71.69, H 10.94,  $CH_3O$  16.80. Gef. C 71.33, H 10.95,  $CH_3O$  16.76.

Der gleiche Methyläther entsteht auch aus dem Acetat vom Schmp. 104.5° (IV) sowie aus dem isomeren flüssigen Acetat VIII durch Behandeln mit methylalkohol. Salzsäure.

Oxim: Entsteht beim Schütteln mit einer wäßr. Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat. Aus Benzol sechseckige Balken, Schmp. 91–92°.

$C_{11}H_{21}O_2N$  (199.3). Ber. C 66.29, H 10.62,  $CH_3O$  15.6. Gef. C 65.47, H 10.44,  $CH_3O$  14.8.

Cyclodecandiol-(1.6)<sup>5)</sup> (XII): 1.7 g des Cyclodecanolons (VII) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und allmählich mit 150 g 3-proz. Natriumamalgam unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd versetzt. Nach 8 Stdn. wurde mit Quecksilber abgegossen, mit verd. Schwefelsäure auf  $p_H$  7 gebracht und mit Chloroform kontinuierlich extrahiert. Das Chloroform wurde verdampft und der Rückstand 1-mal aus Benzol, 2-mal aus Essigester und 1-mal aus Chloroform umkrystallisiert. Schmp. 145–147°;

<sup>5)</sup> Anm. b. d. Korrektur: Erst jetzt wurde mir die Arbeit von Plattner u. Hulstkamp (Helv. chim. Acta 27, 211 [1944]) zugänglich. Die Autoren erhielten bei der Hydrierung von Cyclodecandion mit Raney-Nickel ebenfalls die beiden Dirole und geben für sie die Schmelzpunkte 146° und 151–153° an.

gibt keine Erniedrigung mit einem nach W. Hückel<sup>3)</sup> aus dem Diketon XIII dargestellten Diol.

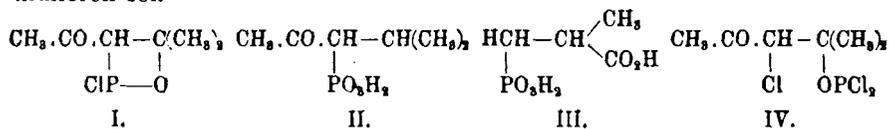
Die gesammelten Mutterlaugen wurden verdampft und der Rückstand mit Essigsäureanhydrid in ein Acetat verwandelt, das nach Umkrystallisieren aus Methanol Prismen vom Schmp. 104—105° bildete. Nach dem Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge entstand ein Diol, aus Essigester schöne Prismen vom Schmp. 151°. Mit dem Diol vom Schmp. 145° bis 147° starke Schmp.-Erniedrigung.

### 130. Ludwig Anschütz, Ewald Klein und Georg Cermák: Über das „Diacetonphosphorchlorür“ von Michaelis\*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 20. September 1944.)

Im Rahmen seiner Arbeiten über phosphorhaltige organische Verbindungen hat A. Michaelis<sup>1)</sup> auch die Umsetzung von Aceton mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht. Dabei erhielt er eine Verbindung  $C_6H_{10}O_2ClP$ , die er zunächst als „Diacetonylphosphorchlorür“,  $(CH_3.CO.CH_2)_2PCl$ , ansah. Das genaue Studium dieses Reaktionsprodukts führte ihn jedoch zu dem Schluß, daß die Verbindung, die er nun Diacetonphosphorchlorür nannte, wie I zu formulieren sei.



Die Richtigkeit dieser Formel I schien uns aus spannungstheoretischen Gründen sehr zweifelhaft, weshalb wir sie nachgeprüft haben.

Michaelis<sup>1)</sup> hat mit dem „Diacetonphosphorchlorür“ aufschlußreiche Umwandlungen durchgeführt:

- 1) Diacetonphosphorchlorür wurde mit Wasser in eine Säure  $C_6H_{10}O_4P + H_2O$  übergeführt. Michaelis nannte sie Diacetonphosphinsäure und teilte ihr obige Formel II zu. Sie bildet ein Oxim und liefert bei der Oxydation mit rauch. Salpetersäure hauptsächlich eine Säure  $C_4H_6O_5P$ , für die er die Formel III annahm.
- 2) Diacetonphosphorchlorür wurde durch Anlagerung von 1 Mol. Chlor in ein Trichlorid verwandelt, dem Michaelis die Formel IV gab. Es zerfällt bei der Hydrolyse quantitativ in Mesityloxyd, Phosphorsäure und HCl.



Bei Hydrolyse in der Kälte bei Gegenwart von wäbr. Silbernitrat kann man feststellen, daß zunächst nur 2 Chloratome abgespalten

\*) Vergl. die Diplomarbeiten von E. Klein, Brünn 1943, und G. Cermák, Brünn 1944.

<sup>1)</sup> B. 17, 1273 [1884]; 18, 898 [1885]; vergl. auch B. 19, 1009 [1886].