

N-Methyl-hexadecamethylen-imin, Sdp. 124—127° (0,25 mm).

4,208 mg Subst. gaben 12,44 mg CO₂ und 5,21 mg H₂O

C₁₇H₃₅N Ber. C 80,6 H 13,8 %

Gef. „ 80,62 „ 13,85 %

$d_4^{22} = 0,8657$, $d_4^{50} = 0,8441$, $d_4^{85} = 0,8295$, daraus ber. Δd zwischen 22—59° = 0,00061 und zwischen 59—85° = 0,00056, $n_D^{21} = 1,4712$, M_D für C₁₇H₃₅N ber. = 82,44, gef. (bei 22°) = 81,81.

N-Methyl-heptadecamethylen-imin, Sdp. 126—129° (0,05 mm).

2,807 mg Subst. gaben 8,35 mg CO₂ und 3,43 mg H₂O

C₁₈H₃₇N Ber. C 80,90 H 13,86 %

Gef. „ 81,13 „ 13,68 %

$d_4^{22} = 0,8611$, $n_D^{22} = 1,4716$, M_D für C₁₈H₃₇N ber. = 87,06, gef. = 86,86

Die Mikroanalysen und die Bestimmungen der Molekularrefraktion wurden in unserer Mikrochem. Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt.

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

14. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XXIX¹⁾.

Über die Dichtekurve der cyclischen Diketone

von L. Ruzicka.

(28. XII. 36.)

Es ist von allgemeiner Bedeutung, die Änderung der Eigenschaften in homologen Reihen mit steigender Anzahl von Ketten- bzw. Ringgliedern zu verfolgen. In der aliphatischen Reihe verlaufen die Änderungen in der Regel kontinuierlich; nur gewisse Eigenschaften, die dem festen Zustande zukommen, z. B. der Schmelzpunkt, können von Glied zu Glied alternieren. Diese Alternierung verläuft aber dennoch wieder kontinuierlich, so dass die Verbindungen mit gerader und die mit ungerader Anzahl von Kettengliedern für sich eine völlig regelmässige, d. h. kontinuierlich ansteigende Dichtekurve bilden. Als vor 10 Jahren die ersten ausgedehnten ringhomologen Reihen alicyclischer Verbindungen, die Polymethylene und die Polymethylen-ketone, bekannt geworden sind²⁾, war Diskontinuirlichkeit das auffallende Merkmal nicht nur bei physikalischen, sondern auch anderen Eigenschaften derselben. Spätere Untersuchungen führten zur Vertiefung und Aus-

¹⁾ XXVIII. Mitt. Helv. 17, 1308 (1934).

²⁾ Ruzicka, Brugger, Pfeiffer, Schinz und Stoll, Helv. 9, 499 (1926).

dehnung dieses Gebietes¹⁾. In theoretischer Beziehung wohl das wichtigste Resultat war das Auftreten des Dichtemaximums bei den Verbindungen mit „mittlerer“ Anzahl von Ringgliedern: beim 10-gliedrigen Keton und beim 14-gliedrigen Kohlenwasserstoff. Vor der Erreichung des Maximums zeigen die Dichtekurven dieser Verbindungen ein ziemlich kontinuierliches Ansteigen und nachher ein ebensolches Abfallen¹⁾.

Beim 28-gliedrigen cyclischen Kohlenwasserstoff und beim 32-gliedrigen Diketon ändert sich wieder die Richtung und die Dichtekurve steigt an²⁾.

Im cyclischen Kohlenwasserstoff mit maximaler Dichte liegt auch die bisher dichteste bekannt gewordene Packung von CH₂-Gruppen vor ($d_4^{20} = 0,863$), die fast übereinstimmt mit der berechneten Dichte ($d_4^{20} = 0,864$) für den mit CH₂-Gruppen gleichmässig ausgefüllten Raum³⁾. Da aber eine dem theoretischen Maximum so nahekommende Dichte erst bei sehr hochmolekularen Kohlenwasserstoffen zu erwarten wäre, so muss im Cyclo-tetradecan und den andern Kohlenwasserstoffen und Ketonen, die dem Maximum nahe stehen, eine Kompression der CH₂-Gruppen auf einen kleineren als den normalen Raum vorliegen. *Stoll* und *Stoll-Comte*⁴⁾ entwickelten eine Vorstellung zur Erklärung dieser Tatsache, die darin gipfelt, dass für die Wasserstoffatome einer CH₂-Gruppe eine Wirkungssphäre vom Durchmesser 2,2 Å angenommen wird, die in den Ringen mit abnormal hoher Dichte eine Kompression infolge Raum-mangel erfährt. Diese Kompression wird bedingt durch den tetraedrischen Bau des Kohlenstoffatoms, der die Wasserstoffatome bei den „mittleren“ Ringen in eine Lage zwingt, die zur Überschneidung der Wirkungssphären führt. Dieser Erklärungsversuch bleibt wegen seiner Anschaulichkeit auch dann wertvoll, wenn sich einmal auf Grund physikalischer Forschung die Wirkungssphäre der Wasserstoffatome einer CH₂-Gruppe als nicht so gross herausstellen sollte. Man könnte die Kompression bei den mittleren cyclischen Ketonen für die geringe Ausbeute bei den Cyclisierungsreaktionen verantwortlich machen, wenn es nicht andere Reihen von Ringverbindungen gäbe (z. B. I, II, III), bei denen sich die Vertreter mit mittlerer Anzahl von Ringgliedern gleichfalls nur in äusserst schlechter Ausbeute bilden, ohne dass deren Dichte irgendwie aus der Reihe herausfallen würde.

¹⁾ Vgl. besonders *Ruzicka, Stoll, Huyser* und *Boekenoogen*, *Helv.* **13**, 1152 (1930); *Ruzicka, Hürbin* und *Furter*, *Helv.* **17**, 78 (1934), sowie *Ruzicka*, *J. Soc. Chem. Ind.* **54**, „Chem. Ind.“ 2 (1935). Die Dichtekurven der cyclischen Kohlenwasserstoffe sind auch in diesem Faszikel abgebildet, vgl. S. 116.

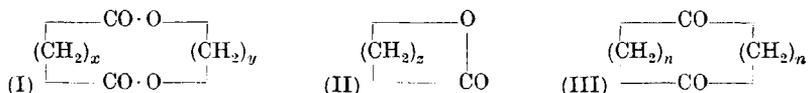
²⁾ *Helv.* **17**, 78 (1934).

³⁾ Vgl. *Stoll* und *Stoll-Comte*, *Helv.* **13**, 1190 (1930).

⁴⁾ *Helv.* **13**, 1185 (1930).

Spanagel und *Carothers*¹⁾ stellten zuerst bei den vielgliedrigen inneren Estern (I) eine Dichtekurve fest, die mit einem Maximum beim 10-Ring beginnt und weiter kontinuierlich steil abfällt (vgl. die Dichtekurve der Polymethylen-succinate in der beigefügten Figur). Allerdings wäre noch denkbar gewesen, dass auch bei den inneren Polymethylen-estern das Maximum der Dichte gerade beim 10-Ring oder einem nur wenig kleineren Ringe vorliegen würde, während die Dichte der kleineren Ringe geringer sein könnte. Durch Arbeiten von *Stoll* und *Rouve*²⁾, sowie ältere Untersuchungen von *Ruzicka* und *Stoll*³⁾ sind die Dichten einer ganzen Serie von vielgliedrigen Lactonen (II) (vom 10-Ring aufwärts) ermittelt worden, die ergänzt durch die Dichten der bekannten 5- bis 7-gliedrigen Lactone eine Dichtekurve ergeben, die hier in der Figur eingetragen ist und die einen ganz analogen Verlauf zeigt, wie die Dichtekurve der inneren Ester: angefangen vom Maximum beim 5-Ring steiler kontinuierlicher Abfall.

Man kann das Ausbleiben eines Maximums bei den mittleren Ringen in der Reihe der Lactone sowie der inneren Ester durch die Annahme erklären, dass bei Vorhandensein von mindestens einem Sauerstoffatom als Ringglied den CH₂-Gruppen genügende Raumentfaltung geboten ist; demzufolge fällt hier die Kompression des normalen Schwingungsraumes weg.



Auf Grund gewisser Überlegungen konnte man auch für die cyclischen Diketone eine Dichtekurve mit dem Maximum beim kleinsten Ring für wahrscheinlich halten. Das Maximum der Dichtekurve der Kohlenwasserstoffe beim 14-Ring wird nämlich durch Eintritt eines Sauerstoffatoms als Substituent (also bei den Ketonen) zum 10-Ring verschoben, so dass der Eintritt eines zweiten Sauerstoffs (bei den Diketonen) zur Verlagerung des Maximums vermutlich bis herunter zum Sechsering führen sollte. Mit einer solchen Anschauung stände in Einklang die Tatsache, dass bei der Dichtekurve der cyclischen Kohlenwasserstoffe der Anstieg zum Maximum wesentlich steiler ist als bei den Ketonen, umgekehrt aber der Abfall nach dem Maximum bei den Ketonen sich durch grössere Steilheit auszeichnet als bei den Kohlenwasserstoffen. Der bekannte Teil der Dichtekurve der cyclischen Diketone (vom 16-Ring weiter) zeigt einen noch steileren Verlauf als der analoge Teil der Kurve bei den Ketonen.

¹⁾ Am. Soc. 57, 930 (1935).

²⁾ Helv. 18, 1103 (1935).

³⁾ Helv. 11, 1161 (1928).

Es wurden daher die Dichten zweier bekannter Diketone, mit 6- und 10-Ringgliedern, bestimmt¹⁾.

Cyclohexan-1,3-dion. Das nach bekannter Methode hergestellte Präparat schmolz bei 79—80° und erwies sich als analysenrein (Gef. C 64,29, H 7,07%).

$d_4^{91} = 1,0861$, $d_4^{110} = 1,0738$, $d_4^{152} = 1,0466$, $n_D^{102} = 1,4576$, Δd berechnet sich über den ganzen untersuchten Temperaturbereich = 0,00065, danach ber. $d_4^{102} = 1,079$, M_D ber. für $C_6H_8O_2 = 28,30$, gef. 27,73.

Cyclodecan-1,5-dion. Dieses Präparat verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. W. Hüchel²⁾. Der Smp. lag nach Umkrystallisieren aus Äther bei 100—101° und die Analyse stimmte genau (Gef. C 71,39, H 9,75%).

$d_4^{112} = 0,9943$, $n_D^{112} = 1,4563$, M_D ber. für $C_{10}H_{16}O_2 = 46,20$, gef. 46,00.

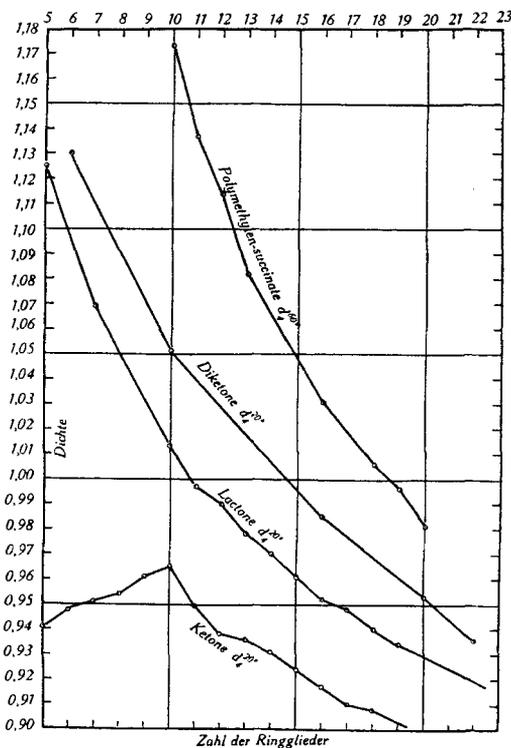


Fig. 1.

Dichtekurven einiger homologer Reihen cyclischer Verbindungen.

Für die Dichte bei 20° berechnet sich für das 6-gliedrige Diketon 1,130 und fürs 10-gliedrige 1,051, welche Werte zu der in der Figur 1 angegebenen Dichtekurve führen, die also erwartungsgemäss den Dichtekurven der Lactone und inneren Ester ganz analog verläuft.

¹⁾ Diese Bestimmungen sowie das andere mitgeteilte Zahlenmaterial verdanke ich Herrn H. Gysel und die Reindarstellung der benützten Präparate Herrn K. E. Meyer.

²⁾ A. 474, 121 (1929); B. 66, 563 (1933).

Eine kontinuierlich fallende Dichtekurve ist also nicht etwa für heterocyclische Ringsysteme (wie I und II) charakteristisch, sondern wohl allgemein für solche mit relativ geringem Wasserstoffgehalt, unabhängig davon, ob sie carbo- oder heterocyclisch sind. Im Einklang damit steht die gleichzeitig mitgeteilte Beobachtung¹⁾, dass bei den cyclischen Iminen — also sehr wasserstoffreichen Verbindungen — ein den cyclischen Kohlenwasserstoffen entsprechender Verlauf der Dichtekurve auftritt. Das gesamte vorliegende Tatsachenmaterial spricht also übereinstimmend dafür, dass die Ursache der abnormal hohen Dichte bei gewissen Ringen mit etwa 10—14 Ringgliedern in der grossen Wirkungssphäre der Wasserstoffatome bzw. der mit Wasserstoff beladenen Ringglieder zu suchen ist.

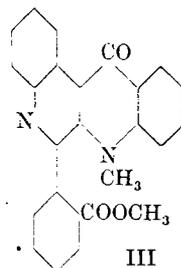
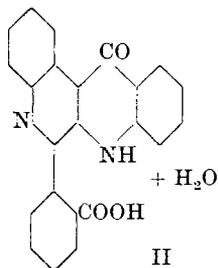
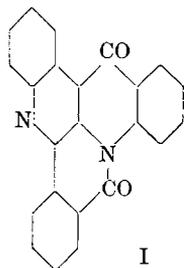
Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule.

15. Etude sur les dérivés benzoylés de l'indigo IV²⁾

par Henri de Diesbach et Edouard Moser.

(29. XII. 36.)

Il y a quelque temps l'un de nous a avec la collaboration de E. de Bie et F. Rubli³⁾ proposé pour le jaune d'indigo 3 G Ciba (jaune Ciba) la formule I. Par cuisson avec de l'alcali caustique à 15 %, le jaune Ciba se transforme en un dihydrate (II), celui-ci peut être, par l'action du sulfate de diméthyle, transformé en dérivés diméthylé (III) ou monométhylé (IV)⁴⁾, ce dernier donne par perte d'anhydride carbonique un nouveau produit (V)⁵⁾. Si les formules proposées sont exactes, on peut considérer ces différentes substances comme des dérivés de la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3':3,4)-quinoléine (VI).



¹⁾ Helv. **20**, 109 (1937).

³⁾ Helv. **17**, 113 (1934).

²⁾ Helv. **19**, 1213 (1936).

⁴⁾ Posner. B. **59**, 1835 (1926).

⁵⁾ Hope et Richter, Soc. **1932**, 2786.