

# Untersuchungen über die Bildung vielgliedriger Ringsysteme

von

Adolf Franke und O. Kienberger.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1912.)

Die Kenntnis der Ringsysteme, an deren Bildung mehr wie sechs Kohlenstoffatome beteiligt sind, ist in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Harries und Willstätter über zyklische Oktomethylenringe erweitert worden. Über noch höhere Ringsysteme mit 9, 10 und 11 Gliedern liegen nur spärliche, zum Teil unsichere Angaben vor; so über ein Dekamethylenimin,<sup>1</sup> über ein Dekamethylenoxyd<sup>2</sup> und über einen Hendekamethylen-carbonsäureester,<sup>3</sup> dessen Konstitution von den Autoren selbst als noch nicht sichergestellt betrachtet wird.

Das von Krafft beschriebene Dekamethylenimin ist von Blaise und Houillon<sup>4</sup> als  $\alpha, n$ -Hexylpyrrolidin erkannt, während die bisher für Oktomethylenimin gehaltene Verbindung sich mit  $\alpha, n$ -Butylpyrrolidin identisch erwies.<sup>5</sup>

Die Tendenz zur »Ringverengerung« hat Willstätter auch beim Zyκλοheptamethylen

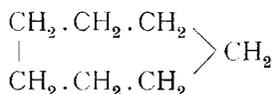
<sup>1</sup> Krafft und Phookan, Berl. Ber., 25 (1892), 2252 u. f.

<sup>2</sup> Alberti und Smiecinszewski, Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 411 u. f.

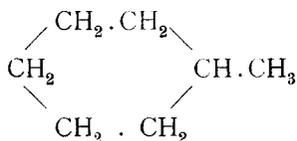
<sup>3</sup> Franke und Hankam, Monatshefte für Chemie, 31 (1910), 177 u. f.

<sup>4</sup> Blaise und Houillon, C. r., 142 (1906), 1541 u. f.

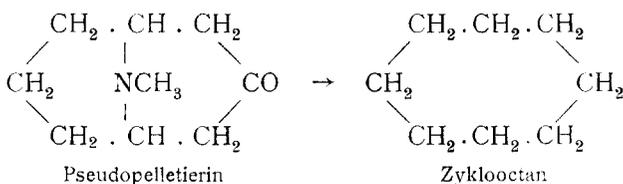
<sup>5</sup> Blaise und Houillon, C. r., 143 (1906), 361 u. f.



beobachtet, welches beim Erhitzen mit Wasserstoff und feingewertem Nickel auf 235 bis 250° in



Methylzyklohexan übergeht. Ähnliches beobachtete er auch beim Zyklooctan (aus Pseudopelletierin)



das in Dimethylzyklohexan übergeht.<sup>1</sup> Nach Willstätter's Ansicht dürfte auch das Zyklononan Zelinsky's<sup>2</sup> (aus sebacinsäurem Calcium) ein durch Ringverengerung gebildetes Isomeres desselben sein.<sup>3</sup>

Mit Rücksicht auf diese Beobachtungen erscheint auch die Struktur des oben angeführten 1,10-Dekamethylenoxydes von Alberti und Smieciuszewski zweifelhaft<sup>4</sup> und wir unternahmen es daher, die Konstitution dieses Körpers zu überprüfen.

Alberti und Smieciuszewski<sup>5</sup> geben an, das Oxyd und den isomeren ungesättigten Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  ausgehend vom 1, 10-Dekandiol erhalten zu haben, indem sie dasselbe durch

<sup>1</sup> R. Willstätter und Tokuhei Kometaka, Bd. 41 (1908), 1480 u. f.

<sup>2</sup> Zelinsky, Bd. 40 (1907), 3278 u. f.

<sup>3</sup> Willstätter und Kometaka, Bd. 40 (1907), 3876 u. f.; Willstätter und Bruce, Bd. 40 (1907), 3987 u. f.

<sup>4</sup> Siehe auch O. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, I. Bd., II. T., p. 102 (1910).

<sup>5</sup> Alberti und Smieciuszewski, Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 411 u. f.

Erhitzen mit Salzsäure in das Chlorhydrin überführten und dieses mit festem Natron erhitzten. Da Glykole beim Behandeln mit Säuren häufig Umlagerungen erleiden,<sup>1</sup> erschien es uns nötig, die Konstitution des Ausgangsmaterials (des Chlorhydrins) festzustellen.

Zu diesem Zweck verwendeten wir 20 g des durch wiederholtes Waschen mit Petroläther (Siedepunkt 25 bis 60°) gereinigten Glykols, das wir nach der Methode von Bouveault und Blanc aus Sebacinsäureäthylester erhalten hatten.<sup>2</sup> Dasselbe wurde in der von den Autoren<sup>3</sup> angegebenen Weise in das Chlorhydrin übergeführt und dieses durch Behandeln mit Petroläther, in welchem das Glykol unlöslich ist, von unverändertem 1,10-Dekandiol befreit. Nach zweimaliger Fraktionierung im Vakuum (9 mm), bei der die Hauptmenge des Destillats von 147<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 149° übergang, erhielten wir 15 g einer wasserhellen, klaren Flüssigkeit. Die Halogenbestimmung nach Liebig ergab:

I. 0·2629 g Substanz ergaben 0·2233 g AgCl.

II. 0·2793 g Substanz ergaben 0·2376 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{10}H_{21}OCl$	$C_{10}H_{20}Cl_2$
Cl.....	21·01	21·05	18·41	33·60

Das so erhaltene Produkt scheint also ein Gemenge von Chlorhydrin mit zirka 15% Dichlorid zu sein. Wir versuchten nun, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck eine Trennung zu erzielen, und es gelang auch, die Fraktion von 147<sup>1</sup>/<sub>2</sub> bis 149° (9 mm) in eine von 275 bis 276° und eine von 279 bis 280° zu zerlegen. Allerdings trat bei dieser Destillation eine geringe teilweise Zersetzung unter Abspaltung von HCl ein. Die sauer reagierenden, ungefähr gleich großen Fraktionen

<sup>1</sup> Mossler, Monatshefte für Chemie, 24, 595 u. f. (1904); Lieben, Monatshefte für Chemie, 23 (1902), 60 u. f.

<sup>2</sup> Es hat sich gezeigt, daß das Glykol bei dieser Methode reiner erhalten wird als durch Reduktion des Amids nach Scheuble.

<sup>3</sup> Alberti und Smieciuszewski, Monatshefte für Chemie, 27 (1906), 411 u. f.

wurden mit Petroläther aufgenommen, die Salzsäure durch Waschen mit Natriumcarbonatlösung entfernt und neuerlich im Vakuum gesondert destilliert. Die Fraktion von 278 bis 280° (750 mm) ging von 147 $\frac{1}{2}$  bis 148° (9 mm) über (5 g); ein Vorlauf (2 g) wurde von 143 bis 145° aufgefangen. Eine Halogenbestimmung nach Liebig ergab:

- I. 0·1116 g Substanz lieferten 0·0931 g AgCl.  
 II. 0·1179 g Substanz lieferten 0·0992 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{10}H_{21}OCl$	$C_{10}H_{20}Cl_2$
Cl.....	20·64	20·81	18·41	33·60

Die niedrig siedende Fraktion von 275 bis 276° (750 mm) ergab:

- I. 0·1020 g Substanz lieferten 0·0914 g AgCl.  
 II. 0·1567 g Substanz lieferten 0·1387 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{10}H_{21}OCl$	$C_{10}H_{20}Cl_2$
Cl.....	22·17	22·03	18·41	33·60

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß wir durch wiederholte Destillation zwar eine Anreicherung von Chlorhydrin in der einen, beziehungsweise Dichlorid in der anderen Fraktion erzielen konnten, ohne jedoch eine vollkommene Trennung zu erreichen.

Zur Konstitutionsermittlung wurden 4·966 g des noch Dichlorid enthaltenden Produktes mit 150 cm<sup>3</sup> doppeltnormaler Natriumcarbonatlösung 17 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann, da der Geruch nach Chlorhydrin noch deutlich wahrzunehmen war, weitere 3 Stunden unter Zusatz von festem Natriumcarbonat gekocht, bis der Geruch nach Chlorhydrin kaum mehr vorhanden war. Dann wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wobei das durch die Verseifung gebildete Glykol sich als weißes Krystallpulver ausschied. Dieses wurde

abgesaugt und mit Petroläther bis zum Verschwinden des Geruches nach Chlorhydrin gewaschen. Das Filtrat ergab nach Verdampfen des Petroläthers und Vakuumdestillation des Rückstandes eine Substanz, die sich durch Geruch, Aussehen und Siedepunkt ( $147\frac{1}{2}$  bis  $148^\circ$  [9 mm]) mit ursprünglichem Chlorhydrin identisch erwies (1.9 g, d. i. etwa 40% der ursprünglichen Menge).

Das Krystallpulver wurde aus heißem Wasser in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $72.5^\circ$  erhalten. Die Elementaranalyse ergab folgenden Wert:

0.1546 g Substanz lieferten 0.3893 g  $\text{CO}_2$  und 0.1755 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C .....	68.68	68.89
H .....	12.70	12.73

Auch ein Gemisch der Substanz mit 1,10-Dekandiol schmilzt bei  $72.5^\circ$ , welchen Schmelzpunkt auch das reine Dekandiol zeigt.<sup>1</sup> Der so erhaltene Körper ist also identisch mit 1,10-Dekandiol, dessen Struktur von Scheuble<sup>2</sup> durch Oxydation zu Sebacinsäure bewiesen worden ist. Das von Alberti beschriebene Chlorhydrin zeigt demnach noch 1,10-Stellung von Hydroxyl und Chlor, ist aber kein reines einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von Mono- und Diderivat, dessen Trennung nicht leicht gelingen dürfte.

### Überprüfung der Angaben über das Oxyd und den ungesättigten Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ .

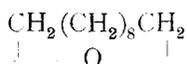
Alberti und Smieciuszewski<sup>3</sup> hatten durch direkte Destillation des Chlorhydrins mit Ätznatron und Sand zwei Körper erhalten, von denen der eine angeblich bei  $181^\circ$ , der

<sup>1</sup> Scheuble, Monatshefte für Chemie, 24 (1900), 618, findet bei aus Sebacinsäureamid dargestelltem Glykol den Schmelzpunkt  $70^\circ$ , während wir sowohl beim reinen aus dem Ester nach Bouveault dargestellten Glykol wie bei dem Verseifungsprodukt bei mehreren Bestimmungen übereinstimmend  $72.5^\circ$  erhalten.

<sup>2</sup> Scheuble, ebenda.

<sup>3</sup> L. c.

andere bei 234 bis 238° übergang. Dem bei 181° siedenden schrieben sie die Struktur



zu, während sie dem von 234 bis 238° siedenden die Struktur  $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_7 \text{CH}_2\text{OH}$  geben.

Zuerst versuchten wir die Darstellung, da wir das Erhitzen mit Ätznatron über freier Flamme vermeiden wollten, durch Erhitzen auf Temperaturen von 100 bis 130°, erhielten dabei aber das Chlorhydrin unverändert zurück. Von zwei Versuchen, die genau nach der Vorschrift der genannten Autoren vorgenommen wurden, ergab der eine bei rascher Destillation größtenteils unverändertes Ausgangsmaterial, der zweite, mit 15 g Chlorhydrin ausgeführte, bei langsamer Destillation neben etwas Wasser geringe Mengen (3 cm<sup>3</sup>) einer braungelben öligen Flüssigkeit von intensiv widrigem Geruch. Das braune Öl wurde durch Destillation in drei Fraktionen zerlegt, die erste von 160 bis 210°, die zweite von 210 bis 234°, die dritte von 234 bis 280°. Keine von diesen zeigte nach wiederholter Fraktionierung einen konstanten Siedepunkt und es erscheint unmöglich, im Anbetracht der schlechten Ausbeuten an weitere Ausfraktionierung zu denken.

Durch folgende Modifikation des Verfahrens gelang es uns, das offenbar primär entstehende Reaktionsprodukt zu isolieren. 15 g des Chlorhydrins wurden, mit 15 g feingepulvertem Ätznatron und Sand gemischt, in einem Kupferkolben, der bis an den Hals in ein auf 220° eingestelltes Ölbad tauchte, erhitzt. Durch Einhalten dieser Temperatur sollte einerseits tiefergehende Zersetzung (Verkohlung) hintangehalten, andererseits erreicht werden, daß etwa gebildetes Oxyd sofort überdestilliere. Nach 1½ stündigem Erhitzen, wobei eine geringe Menge Wasser überdestillierte, wurde die Temperatur eine halbe Stunde auf 250° gesteigert, wobei aber nichts mehr übergang. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Abkühlen wiederholt mit Äther und hierauf mit Benzol extrahiert, in dem sich das gebildete Reaktionsprodukt leichter löst. Nach Verdampfen der Lösungsmittel verblieb ein gelbes Öl, das beim Abkühlen zu

einer paraffinartigen, gelblichweißen Masse erstarrte (zirka 8 g). Diese Substanz ist in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwerer in Benzol, Äthylalkohol, Äther und Petroläther; vollkommen unlöslich aber in Wasser, wodurch sie sich scharf vom 1, 10-Dekandiol unterscheidet.

Ein mit 2 g unternommener Versuch einer Destillation unter vermindertem Druck (14 mm) blieb erfolglos, da die Substanz bei 280° unter starker Braunfärbung sich zersetzt. Daher wurde das aus dem Kolbenrückstand gewonnene Produkt zuerst mehrmals mit heißem Alkohol extrahiert, wobei das ungelöst Zurückbleibende immer dunkler wurde, während aus dem Alkohol beim Abkühlen die Substanz in gelblichweißen Flocken ausfiel. Der nach dem Verdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand, der bei 64° zu erweichen begann und bei 73° schmolz, wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther in Form wenig gefärbter undeutlicher Kryställchen erhalten. Die umkrystallisierte Substanz zeigte aber ebenfalls keinen scharfen Schmelzpunkt.

Das so gewonnene Produkt wurde, obwohl keine sicheren Anhaltspunkte für dessen Reinheit vorhanden waren, zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung verwendet.

Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

- I. 0·0976 g Substanz gaben 0·2706 g CO<sub>2</sub> und 0·1157 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1963 g Substanz gaben 0·4655 g CO<sub>2</sub> und 0·1962 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O
	I.	II.	
C .....	75·61	75·52	76·85
H .....	13·27	13·06	12·91

Das Molekulargewicht, durch Siedepunktserhöhung in Benzol und Chloroform gefunden, gab die Werte:

- I. 0·3041 g Substanz, in 20 cm<sup>3</sup> Benzol, gaben die Erhöhung 0·04°.  
 II. 0·5580 g Substanz, in 20 cm<sup>3</sup> Benzol, gaben die Erhöhung 0·08°.

$$K_{\text{Benzol}} = 3260.$$

	Gefunden	
	I.	II.
M .....	1239	1137

- I. 0·2736 g Substanz lieferten in 29·1836 g Chloroform die Erhöhung 0·025°.  
 II. 0·5107 g Substanz lieferten in 29·1836 g Chloroform die Erhöhung 0·06°.

$$K_{\text{Chloroform}} = 3630.$$

	Gefunden	
	I.	II.
M.....	1361	1081

Die Substanz war nach der Probe von Beilstein mit CuO vollkommen halogenfrei. Doppelte Bindung konnte weder durch die v. Baeyer'sche Permanganatreaktion noch durch Addition von Brom nachgewiesen werden.

Es scheint also beim Erhitzen von Dekamethylenchlorhydrin mit Ätznatron ein Gemenge hochmolekularer Substanzen zu entstehen, die beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, wie sie bei der Darstellung nach Alberti und Smieciuszewski angewendet wurden, flüchtige Zersetzungsprodukte geben.

Diese Ansicht wird durch folgenden Versuch bestätigt. 5 g der Substanz wurden unter gewöhnlichem Druck erhitzt; bei 280° trat Zersetzung unter Bildung eines intensiv widerlich riechenden Öles ein (3 g), der Rest verkohlte. Nach nochmaligem Fraktionieren des Destillates konnten zwei Fraktionen gewonnen werden, die erste von 120 bis 210°, die zweite von 210 bis 330°. Keine derselben zeigte bei wiederholtem Fraktionieren einen konstanten Siedepunkt, 1 g verharzte.

Es ist uns also nicht gelungen, die von den Autoren beschriebenen Isomeren C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O zu erhalten, da, wie es scheint, die Abspaltung von HCl nicht intramolekular, sondern zwischen mehreren Molekülen stattfindet. Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß auch die Bildung des elfgliedrigen Oxydringes unter den angewendeten Bedingungen nicht erfolgt, was im Einklang mit den Beobachtungen J. v. Braun's über die Bildung zyklischer Imine steht.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> J. v. Braun und C. Müller, Berl. Ber., 38 (1905), 2203 u. f.

### Versuche zur Bildung eines zyklischen Kohlenwasserstoffes $C_nH_{2n}$ aus 1,10-Dibromdekan.

Wir versuchten nun noch auf eine andere Art eine Ringschließung zu bewirken. Als Ausgangsmaterial für diese Versuche diente das 1,10-Dibromdekan, das wir nach dem von dem einen von uns<sup>1</sup> angegebenen Verfahren in guter Ausbeute aus dem Glykol erhielten.<sup>2</sup> Auch hier wurde der Konstitutionsbeweis durch Kochen mit Sodalösung erbracht, wobei Glykol erhalten wurde. Auffallend und erwähnenswert ist die Tatsache, daß erst nach 49stündigem Kochen 97·65% der angewandten Bromidmenge (0·7409 g Bromid, 100 cm<sup>3</sup> Wasser, 0·9 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kryst.) umgesetzt waren, während bei den niedrigen Homologen dieser Reihe mit gerader Kette bereits nach einigen Stunden die Umsetzung vollständig ist. Das für die folgenden Versuche dienende Dibromid wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, abgepreßt und im Vakuum sorgfältig getrocknet.

Der erste Versuch, einen zyklischen Kohlenwasserstoff mit Zinkstaub (Gustavson'sche Synthese) als halogenentziehendes Mittel zu erhalten, den wir mit 10 g Bromid, gelöst in 75prozentigem Alkohol, ausführten, ergab nach 17stündiger Einwirkung bei 100° unverändertes Dibromid und einen von 106 bis 125° (10 mm) siedenden Körper, der in der stark gekühlten Vorlage erstarrte und, wie die Analyse ergab, noch halogenhaltig war.

0·0780 g Substanz lieferten 0·0110 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Br . . . . .	6 $\frac{0}{10}$

Durch weiteres Erhitzen mit Zinkstaub (14 Stunden lang auf 100°) gelang es, dieser Substanz den Rest von Halogen

<sup>1</sup> Franke und Hankam, Monatshefte für Chemie, 31 (1910), 177 u. f.

<sup>2</sup> Die elegante Darstellungsmethode J. v. Braun's, Berl. Ber., 42, 4541 (1909), bei der er vom Benzoylphenoxyamylamin über den  $\epsilon$ -Jodamylphenyläther zum 1,10-Dijoddekan gelangt, konnte wegen der Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht in Betracht kommen.

vollständig zu entziehen und wir erhielten so eine wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 223 bis 225° (752 mm). Diese wurde zur Reinigung nochmals fraktioniert und zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung verwendet (Ausbeute 1 $\frac{1}{2}$  g).

0·1431 g Substanz gaben 0·3981 g CO<sub>2</sub> und 0·1780 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O
C .....	75·87	75·94
H .....	13·92	13·92

I. 10·8 mg Substanz gaben bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn eine Druckerhöhung von 70 mm.

II. 13·2 mg Substanz gaben eine Druckerhöhung von 85 mm.

In 100 Teilen:

Gefunden		Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O
I.	II.	158
164	164·5	

$$K_{\text{Anilin}} = 1060.$$

Der so gewonnene Körper addiert kein Brom und reagiert auch mit Permanganat in alkalischer Lösung nicht; er enthält also, wie schon nach der Analyse zu erwarten war, keine doppelte Bindung. Er ist nach seinem Verhalten, Siedepunkt und nach der empirischen Formel mit *n*-Decylalkohol identisch, der aus dem Bromid durch Kochen mit wässrigem Alkohol und dem fast immer oxydhaltigen Zinkstaub durch Verseifung und partielle Reduktion entstanden ist.

Ein zweiter Versuch mit reinerem Zinkstaub in absolutem Alkohol lieferte auf die gleiche Art halogenhaltige Produkte und einen unangenehm riechenden, leicht flüchtigen Körper vom Siedepunkt 180 bis 205° ( $M = 164$ ) in sehr schlechter Ausbeute (aus 10 g Bromid 0·2 bis 0·3 g).

Kupferpulver (Zincke's Synthese) erweist sich ebenfalls nicht geeignet, das Halogen zu entziehen. Bei niedriger Temperatur (100°), wobei 10 g Dibromid in absolutem Alkohol gelöst

waren, erhielten wir nach 20stündiger Einwirkung 8 g unverändertes Dibromid zurück; 2 g Dibromid mit Kupferpulver im Rohr auf 250° ohne Lösungsmittel erhitzt, gaben eine geringe Menge widrig riechenden, noch halogenhaltigen Öles.

Auch metallisches Natrium liefert beim Erhitzen auf 200° ohne Lösungsmittel noch stark halogenhaltige Produkte.

Von Erfolg, wenn auch nicht in der erwarteten Richtung, begleitet waren erst die Versuche, die nach der Methode von Fittig und Wurtz mit Natrium in absolutem Äther vorgenommen wurden.

55 g Dibromid wurden in 250 g wiederholt über Natrium destilliertem, alkoholfreiem Äther gelöst und 23 g Natrium in Drahtform zugegeben. Hierauf wurden 5 Tropfen Acetonitril<sup>1</sup> zugesetzt und unter häufigem Schütteln in trockener Wasserstoffatmosphäre 20 Stunden stehen gelassen. Schon nach 11½stündiger Einwirkung war Reaktion unter Bildung eines indigoblauen Pulvers eingetreten. An den beiden folgenden Tagen wurde bis zum schwachen Sieden des Äthers erwärmt, nach welcher Zeit die Lösung keine Halogenreaktion mehr zeigte. Das Natrium war unter Bildung des tief indigoblauen Pulvers zerfallen. Von diesem wurde abfiltriert und dasselbe nach einige Male mit absolutem Äther ausgezogen. Nach Entfernung des Äthers blieb eine butterartige, weiße Masse zurück, die schwachen Geruch zeigte (zirka 15 g). Das blaue Pulver wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt und ergab eine amorphe, gelblichweiße Substanz, die auf dem Wasser schwamm und durch geringe Mengen unorganischer Substanz verunreinigt war. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich, erheblicher nur in Benzol, Ligroin, Anilin und Nitrobenzol und dürfte aus sehr hochmolekularen Kohlenwasserstoffen bestehen (8 g). Der weiße, halbfeste Körper wurde im Vakuum (8 mm) destilliert und ergab zwei Fraktionen, die erste von 55 bis 57°, die aus einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit bestand; die zweite von 210 bis 276°, die im Abflußrohr des Kolbens erstarrte.

<sup>1</sup> Michael, Amer. chem. Journ., 25 (1903), 419 u. f.

Das niedrig siedende Öl wurde nun unter gewöhnlichem Druck noch zweimal sorgfältig durch Destillation gereinigt und zeigte in reinem Zustand den Siedepunkt  $172.5^{\circ}$  bei  $752.8 \text{ mm}$  Barometerstand. Ausbeute  $8 \text{ g}$ .

Die Elementaranalyse ergab:

- I.  $0.1546 \text{ g}$  Substanz gaben  $0.4755 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.2159 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .
- II.  $0.1837 \text{ g}$  Substanz gaben  $0.5633 \text{ g}$   $\text{CO}_2$  und  $0.2534 \text{ g}$   $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$
C .....	83.88	83.93	84.40	85.62
H .....	15.55	15.44	15.60	14.38

Die Substanz enthält keine doppelte Bindung, denn sie reagiert weder mit Permanganat in alkalischer Lösung, noch addiert sie Brom. Das Molekulargewicht nach Bleier und Kohn ergab:

- I.  $12.8 \text{ mg}$  Substanz gaben eine Druckerhöhung von  $79 \text{ mm}$  (Paraffinöl).
- II.  $16.35 \text{ mg}$  Substanz gaben eine Druckerhöhung von  $98.5 \text{ mm}$ .
- III.  $16.4 \text{ mg}$  Substanz gaben eine Druckerhöhung von  $97 \text{ mm}$ .

$$K_{\text{Toluol}} = 910.$$

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$
M.....	147.5	151	154	142	140

Die Substanz ist nach Aussehen, Siedepunkt und Zusammensetzung identisch mit *n*-Dekan. Daß *n*-Dekan bei dieser Reaktion entsteht, ist sehr auffallend, da alle Materialien vollkommen trocken waren. Wir haben in der Meinung, daß vielleicht hartnäckig zurückgehaltener Krystallalkohol die Reduktion verursache, zur Kontrolle mit  $40 \text{ g}$  Dibromdekan den Versuch wiederholt, wobei das aus vollkommen absolutem Alkohol umkrystallisierte Bromid im Vakuum bei  $100^{\circ}$  3 Stunden getrocknet wurde, um jede Spur von Alkohol zu entfernen; wir verwendeten während der Darstellung und auch bei der Extraktion mit Wasser gewaschenen, mehrmals über Natrium frisch destillierten, absoluten Äther und hielten alle Feuchtigkeit dabei

ferne, aber das Ergebnis war das gleiche. Wieder erhielten wir 7 g (zirka 30% Ausbeute) eines Körpers von den gleichen Eigenschaften und demselben Siedepunkt wie auch die übrigen Produkte der ersten Darstellung. Der von 200 bis 275° siedende Körper wurde nun näher untersucht. Da wir beobachtet hatten, daß die über 250° (bei 10 mm Druck) übergehenden Anteile schon gelblich gefärbt waren, wurde nur bis 250° im Vakuum (10 mm) destilliert. Nach nochmaliger Destillation wurde das Destillat von 200 bis 250° (10 mm) durch Krystallisation aus heißem Äther-Alkohol in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 36° erhalten.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0·1275 g Substanz gaben 0·3972 g CO<sub>2</sub> und 0·1625 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1995 g Substanz gaben 0·6240 g CO<sub>2</sub> und 0·2563 g H<sub>2</sub>O.
- III. 0·1348 g Substanz gaben 0·4215 g CO<sub>2</sub> und 0·1741 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
C .....	84·96	85·13	85·28	85·62	85·01
H .....	14·26	14·37	14·45	14·38	14·99

Das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergab die Werte:

- I. 0·3046 g Substanz in 21·975 g Benzol gaben die Erniedrigung 0·25°.
- II. 0·2489 g Substanz in 21·975 g Benzol gaben die Erniedrigung 0·19°.
- III. 0·3414 g Substanz in 21·975 g Benzol gaben die Erniedrigung 0·255°.

$$K_{\text{Benzol}} = 4860.$$

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>
M .....	269	290	296	280

Dieser Körper addiert weder Brom, noch reagiert er mit Permanganat; er zeigt also nicht den Charakter einer ungesättigten Verbindung. Ob *n*-Eikosan<sup>1</sup>, für welches der gefundene Schmelzpunkt sprechen würde, oder eine zyklische

<sup>1</sup> Berl. Ber., 21, 2220, Schmelzpunkt 36·7°. Von dem »Phyten« C<sub>20</sub>H<sub>40</sub> von Willstätter und Hocheder (Annalen, 359, 256), unterscheidet sich der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff deutlich.

Verbindung  $C_{20}H_{40}$ , mit welcher die gefundenen Analysenzahlen besser übereinstimmen, vorliegt, konnten wir nicht mit Sicherheit entscheiden.

Die bei  $250^\circ$  (10 mm) noch nicht übergegangenen Rückstände wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Äther-Alkohol als weiße, undeutlich krystallinische Masse erhalten, die den Schmelzpunkt  $72^\circ$  zeigte. Die Analyse ergab:

0·1485 g Substanz lieferten 0·4630 g  $CO_2$  und 0·1912 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{40}H_{80}$	$C_{40}H_{82}$
C .....	85·09	85·62	85·32
H .....	14·75	14·38	14·68

Das Molekulargewicht durch Siedepunktserhöhung ergab folgende Werte:

- I. 0·1888 g Substanz in 20  $cm^3$  Benzol gaben eine Erhöhung von  $0\cdot05^\circ$ .
- II. 0·3008 g Substanz in 20  $cm^3$  Benzol gaben eine Erhöhung von  $0\cdot08^\circ$ .
- III. 0·1434 g Substanz in 20  $cm^3$  Benzol gaben eine Erhöhung von  $0\cdot04^\circ$ .
- IV. 0·2216 g Substanz in 20  $cm^3$  Benzol gaben eine Erhöhung von  $0\cdot06^\circ$ .

$$K_{\text{Benzol}} = 3260.$$

Gefunden				Berechnet für
I.	II.	III.	IV.	$C_{40}H_{80}$
616	613	584	602	560

Auch dieser Körper addiert weder Brom, noch reagiert er mit Permanganat; zeigt also auch nicht den Charakter einer ungesättigten Verbindung. Seiner Zusammensetzung nach ist er ein Polymeres von  $C_{10}H_{20}$  oder der gesättigte Kohlenwasserstoff  $C_{40}H_{82}$ .

Die aus dem indigoblauen Pulver durch Behandeln mit Wasser gewonnene Substanz wurde mit Ligroin (Siedepunkt 60 bis  $120^\circ$ ) ausgezogen. Die aus der Lösung durch Eindampfen erhaltene Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt (sie erweicht von  $93$  bis  $98^\circ$ ) und die Analysenzahlen (C =  $84\cdot81\%$ , H =  $13\cdot07\%$ ) weisen darauf hin, daß sie wahr-

scheinlich aus sehr hohen, noch unreinen Kohlenwasserstoffen besteht.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist nun folgendes:

1. Es gelang uns nicht, die von Alberti und Smieciuszewski als Chlorhydrin  $C_{10}H_{21}OCl$  beschriebene Substanz rein zu erhalten, sondern wir erhielten ein Gemenge von Chlorhydrin und Dichlorid. Dem Chlorhydrin kommt die Konstitution eines Dekan-1-Chlor-10-Oxy zu.

2. Ebenso gelang es uns nicht, die von den Genannten beschriebenen Isomeren aus dem Chlorhydrin zu erhalten.

3. Wir konnten, ausgehend vom 1,10-Dibromdekan durch Einwirkung von Natrium, nicht zum Zyklodekan  $C_{10}H_{20}$  gelangen. Statt dessen erhielten wir *n*-Dekan und höhere Kohlenwasserstoffe.

---