

# Über „Ringverengerung“ bei der Bildung von inneren Äthern (Oxyden) aus Glykolen

## (1, 5-Oxidododekan aus 1, 12-Dodekandiol)

Von

Adolf Franke und Alfred Kroupa

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1930)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykole läßt sich so leiten, daß aus einem Molekül Glykol ein Molekül Wasser abgespalten wird. Die Struktur der entstehenden Verbindungen von der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n}O$  hängt ab von der Stellung, welche die Hydroxylgruppen im Glykol innehatten<sup>1</sup>.

1, 2-Diole liefern Aldehyde und Ketone, aus 1, 3-Diolen entstehen je nach ihrer Konstitution Aldehyde und Ketone oder ringförmige Oxyde (bzw. Doppeloxyde), 1, 4- und 1, 5-Diole geben ringförmige Oxyde.

Spätere Untersuchungen haben den Nachweis erbracht, daß auch höhere Glykole, in welchen sich die Hydroxyle in 1, 6-Stellung oder weiter voneinander entfernt befinden, zur Oxydbildung befähigt sind. Während aber bei den Oxyden, die aus 1, 4- und 1, 5-Diolen entstanden sind, die Sauerstoffbrücke dort ansetzt, wo im Glykol die Hydroxyle standen, nimmt die Reaktion beim 1, 6-Hexandiol und bei allen bisher untersuchten höheren diprimären Glykolen einen unerwarteten Verlauf. Es werden 1, 5-Oxyde gebildet, unabhängig von der Stellung der Hydroxylgruppen im Ausgangsprodukt. So entstand aus

1, 6-Hexandiol . . . .	1, 5-Oxidohexan <sup>2</sup>
1, 8-Oktandiol . . . .	1, 5-Oxidooktan <sup>2</sup>
1, 9-Nonandiol . . . .	1, 5-Oxidononan <sup>3</sup>
1, 10-Dekandiol . . . .	1, 5-Oxidododekan <sup>4</sup>

Der Strukturbeweis wurde in allen Fällen durch Oxydation dieser Körper erbracht. Werden die Oxyde einer scho-

<sup>1</sup> A. Lieben, Monatsh. Chem. 23, 1902, S. 60, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 111, 1902, S. 60.    <sup>2</sup> A. Franke und F. Lieben, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 929, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 123, 1914, S. 929.    <sup>3</sup> A. Franke und O. Liebermann, Monats. Chem. 43, 1922, S. 541, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 541.    <sup>4</sup> Jegorow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 22, S. 389. A. Franke, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 577, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 577.

nenden Behandlung mit Kaliumpermanganat unterworfen, so erhält man in allen Fällen reichliche Mengen von Bernsteinsäure und außerdem Fettsäuren.

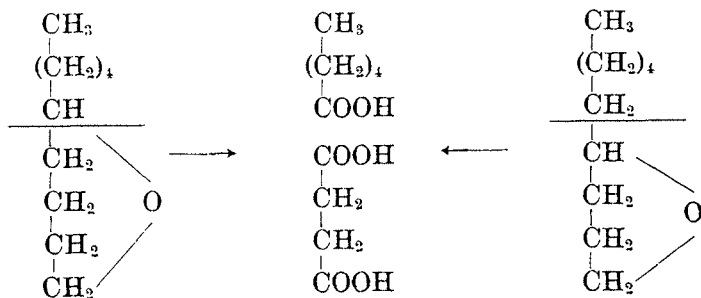
So entstand

aus Oxidohexan vorwiegend Bernsteinsäure und Essigsäure,  
aus Oxidooktan vorwiegend Bernsteinsäure und Buttersäure,  
aus Oxidononan vorwiegend Bernsteinsäure und Valeriansäure,  
aus Oxidodekan vorwiegend Bernsteinsäure und Kapronsäure,  
aus Oxidododekan, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird,  
Bernsteinsäure und Kaprylsäure.

Daneben wurden in geringerer Menge auch Oxalsäure und niedrigere Fettsäuren gefunden, die ihre Entstehung einem sekundären Oxydationsprozeß verdanken können, da weder Bernsteinsäure noch höhere Fettsäuren gegen Permanganat völlig beständig sind. Bei der Schwerlöslichkeit und vor allem der großen Beständigkeit der Oxyde läßt es sich aber kaum vermeiden, daß die primär entstandenen Produkte weiter oxydiert werden. Bei Anwendung der berechneten Permanganatmenge bleibt eben ein Teil des Oxyds unangegriffen. Allerdings könnte man sich auch Bernsteinsäure nur durch Oxydation höherer Dikarbonsäuren entstanden denken, doch spricht ihr reichliches Auftreten gegen diese Annahme.

Unbedingt beweisend für die „Ringverengerung“ ist das Auftreten von höheren<sup>5</sup> Fettsäuren, deren Bildung aus  $\omega, \omega'$ -Oxyden unter den Bedingungen der Oxydation unerklärlich wäre. Jedenfalls wurde, wie später gezeigt wird, bei der Oxydation eines höheren diprimären Glykols (1,12-Dodekandiols), das ja prinzipiell die gleichen Oxydationsprodukte liefern sollte wie ein  $\omega, \omega'$ -Oxyd, keine Fettsäure gefunden.

Es bleibt somit nach den Ergebnissen der Oxydation nur die Möglichkeit, in den betreffenden Oxyden die Sauerstoffbrücke in 1,4- oder in 1,5-Stellung anzunehmen.



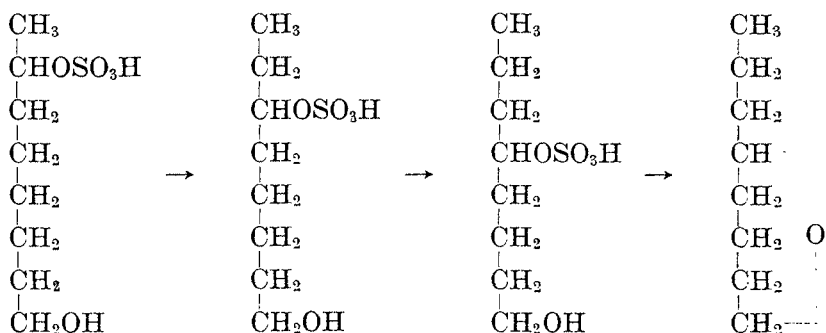
<sup>5</sup> Die Bildung von Essigsäure (aus Malonsäure) erscheint möglich.





einer Glykolschwefelsäure kommen, die mit der ursprünglich entstandenen isomer ist.

Nun wäre anzunehmen, daß sich dieser Vorgang wiederholt, bis es schließlich über eine Reihe von Zwischenstufen zur Bildung einer Glykolschwefelsäure kommt, die sich von einem 1,5-Diol ableitet, worauf Ringschluß erfolgt.



Für die Wirkung der Phosphorsäure wäre die Erklärung analog.

Wenn man annimmt, daß sich unter den speziellen Versuchsbedingungen überhaupt höhere Ringsysteme bilden können und beständig sind, dann ergibt sich bei dieser Deutung des Reaktionsverlaufes die Möglichkeit der Bildung zahlreicher isomerer Oxyde, da auch schon die als Zwischenprodukte angenommenen isomeren Glykolschwefelsäuren dann zum Ringschluß befähigt erscheinen. Aus 1,10-Dekandiol würden sich z. B. alle Oxyde vom 1,10-Oxidodekan abwärts bilden können und die entstehenden Mengen wären von der Wahrscheinlichkeit der einzelnen Ringschlüsse abhängig.

Solange man annahm, daß vielgliedrige Ringsysteme stark gespannt und aus diesem Grunde sehr unbeständig seien, war die Bildung von 1,5-Oxyden aus höheren diprimären Glykolen durchaus verständlich. Neuere Untersuchungen, insbesondere die Ergebnisse von Ruzicka<sup>13</sup>, haben aber den Beweis erbracht, daß höhere karbozyklische Systeme nicht nur existenzfähig, sondern sogar sehr beständig sind. Diese Tatsachen haben zu einer Abänderung der Baeyerschen Spannungstheorie geführt, indem man die von Baeyer gemachte Annahme über den ebenen Bau vielgliedriger Ringe fallen ließ und statt dessen einen nicht ebenen, spannungsfreien Bau dieser Ringsysteme annahm, gestützt vor allem auf den Energieinhalt höherer Ringsysteme und auf die bei diesen beobach-

<sup>13</sup> Vgl. Helv. chim. Acta 9, S. 2307, 750, 339, 389, u. bes. Ruzicka, Stoll, Schinz, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 249. Ruzicka, Brugger, Seidel, Schinz, Helv. chim. Acta 11, 1928, S. 496.

teten Isomeriefälle<sup>14</sup>. Da der Sauerstoff sterisch annähernd einer Methylengruppe<sup>15</sup> entspricht, so lassen sich auf die heterozyklischen Verbindungen, die Sauerstoff als Heteroatom enthalten, in bezug auf Beständigkeit und Bildung von Ringsystemen dieselben Betrachtungen anwenden wie auf die karbozyklischen Verbindungen. Tatsächlich sind einige höhere sauerstoffhaltige Ringe bekannt, z.B. vielgliedrige Laktone<sup>16</sup>. Auch konnte, allerdings in geringer Ausbeute, ein zyklisches Halbazetal des  $\omega$ -Oxynonylaldehyds<sup>17</sup> erhalten werden.

Ist somit die Existenzfähigkeit höherer Ringsysteme dieser Art erwiesen, so scheint die Frage berechtigt, wieso sich aus  $\omega$ ,  $\omega'$ -Diolen nicht  $\omega$ ,  $\omega'$ -Oxyde bilden, sondern 1,5-Oxyde.

Eine gewisse Erklärung für dieses Verhalten liegt wohl in der Tatsache, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung

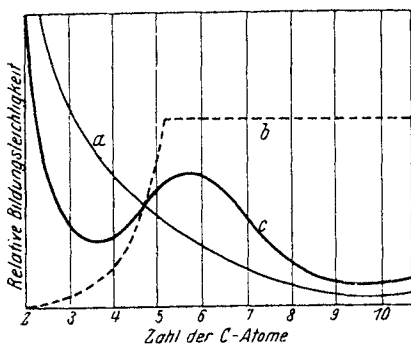


Fig. 1.

von Ringen mit zunehmender Anzahl der Ringglieder abnimmt, worauf Mohr zuerst hingewiesen hat<sup>18</sup>. Neben der Reaktionsfähigkeit des Ausgangsmaterials und der Beständigkeit der entstehenden zyklischen Verbindung unter den Versuchsbedingungen muß auch vorausgesetzt werden, daß bei Bildung einer zyklischen aus einer azyklischen Verbindung die Atome in der letzteren eine für den Ringschluß günstige Lage haben.

Von den zahllosen möglichen Lagen der offenen Kette, die sich aus der freien Drehbarkeit ergeben, werden nur wenige für den Ringschluß günstig sein, d. h. die Atome in annähernd die Lage bringen, die sie dann später im Ring einnehmen. Die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt dieser begünstigten Lage wird aber mit zunehmender Länge der Kette wegen der zunehmenden Zahl der möglichen Formen stark abnehmen<sup>19</sup>.

Ruzicka<sup>20</sup> faßt die Leichtigkeit der Ringbildung (c) als abhängig von zwei Komponenten auf. Die eine begünstigt die Bildung von spannungsfreien Ringen, nimmt also von der Doppelbindung bis zum Sechsering zu und wird dann kon-

<sup>14</sup> W. Hückel, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Band 19, 1927, Heft 4. <sup>15</sup> Euken, Z. Elektrochem. 26, 1920, S. 381. Hückel, Fortschr. d. Chemie, Physik und physikal. Chemie, Band 19, 1927, Heft 4, S. 4 (bzw. 246) und S. 52. (bzw. 294).

<sup>16</sup> Kerschbaum, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 902. <sup>17</sup> Helfferich und Schäfer, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1911. <sup>18</sup> Mohr, J. prakt. Chem. (2), 98, 1918, S. 352.

<sup>19</sup> Diese Betrachtungen gelten für Reaktionen im flüssigen oder gasförmigen Zustande. Bei Reaktionen fester Körper, z. B. der thermischen Zersetzung eines Salzes, kann der Bau des Kristallgitters von Einfluß sein und die Bildung höherer Ringe begünstigen.

<sup>20</sup> Ruzicka, Brugger, Pfeiffer, Schinz, Stoll, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 499.

stant (b). Die zweite begünstigt das Auftreten kleinerer Ringe, sie wäre also mit der Wahrscheinlichkeit der begünstigten Lage der Kette vor dem Ringschluß gleichzusetzen (a).

Diese Annahme, die von Ruzicka zur Erklärung der Verhältnisse bei der Bildung von zyklischen Ketonen gemacht wurde, ließe sich auch auf andere Ringschlüsse anwenden, nur wäre nach dem früher Gesagten kein Wiederansteigen der Komponente *a* anzunehmen, sofern es sich um Reaktionen im flüssigen und gasförmigen Zustande handelt. Für die Leichtigkeit der Ringbildung würde man demnach nur ein Maximum in der Gegend des fünf- und sechsgliedrigen Ringes erhalten. Ferner wird die Leichtigkeit der Ringbildung eine mehr oder minder große Abhängigkeit von der Konstitution der betreffenden Verbindung zeigen, soweit diese nicht schon in der Komponente *b* berücksichtigt erscheint.

Überträgt man diese Anschauungen auf den speziellen Fall der Bildung von Oxyden<sup>21</sup>, so ergibt sich folgendes:

Die „Ringverengerung“, d. h. die Bildung von niederen Ringsystemen aus höheren, diprimären Glykolen führt zu keinem Widerspruch mit diesen Anschauungen, wenn man den Reaktionsverlauf ungefähr so erklärt, wie das auf S. 4 geschehen ist<sup>22</sup>.

1,4-Diole und 1,5-Diole reagieren unter Bildung von 1,4- und 1,5-Oxyden, weil bei der Leichtigkeit des Ringschlusses Nebenreaktionen (wie etwa die Abspaltung und Wiederanlagerung von Schwefelsäure unter Bildung isomerer Glykolschwefelsäuren weitgehend zurückgedrängt werden.

Bei 1,6-Diolen und noch mehr bei 1,7- und höheren Diolen hat die Tendenz zum Ringschluß schon so weit abgenommen, daß die früher erwähnte Nebenreaktion nunmehr zur Hauptreaktion wird und zur Bildung kleinerer Ringe führt, bei welchen die Wahrscheinlichkeit des Ringschlusses größer ist. Die Bildung von 1,5-Oxyden als Hauptprodukt dieser Reaktion erscheint nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich.

Nun ergeben sich aber gewisse Schwierigkeiten. Wenn es einleuchtend ist, daß die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines 1,12-Oxyds schon so gering ist, daß sie praktisch gleich Null gesetzt werden kann, so erscheint dieselbe Annahme für die Bildung eines 1,6-Oxyds schon weit weniger begründet, besonders wenn man sich vor Augen hält, daß siebengliedrige Ringe mit Sauerstoff als Heteroatom in vielen Fällen mit überraschender Leichtigkeit entstehen<sup>23</sup>. Jedenfalls wäre zu erwarten, daß die Tendenz zur Ringschließung nicht plötzlich aufhört, sondern eine mehr oder minder starke aber immerhin stetige Abnahme zeigt und daß demnach isomere Oxyde auftreten. Aus 1,10-Dekandiol sollten sich also bilden: 1,5-Oxido-

<sup>21</sup> Auf die Verhältnisse bei der Bildung von zyklischen Verbindungen aus  $\omega, \omega'$ -Diaminen soll hier nicht eingegangen werden. <sup>22</sup> Für die Annahme einer wirklichen Ringverengerung, die von einem primär entstandenen Oxyd zu einem 1,5-Oxyd führt, liegt keine Notwendigkeit vor. <sup>23</sup> Farmer und Kracovskii, Soc., 1927, S. 630.

dekan in der Hauptmenge, daneben in geringerer Menge 1,6-Oxidodekan und ferner in weiter abnehmender Menge das 1,7-, 1,8-, 1,9- und 1,10-Oxyd.

Solche isomere Oxyde wurden nicht aufgefunden. Allerdings waren die untersuchten Oxyde in allen Fällen durch fraktionierte Destillation gereinigt worden, so daß man einwenden könnte, daß die isomeren Oxyde in den höher (oder niedriger) siedenden Fraktionen des Rohproduktes enthalten waren und so der Untersuchung entgangen sind. Sind aber, wie zu erwarten ist, die physikalischen Konstanten der 1,5-Oxyde und der in Frage kommenden Isomeren nur wenig verschieden, dann fällt die Frage nach dem Vorhandensein isomerer Oxyde mit der Frage zusammen, wieweit man berechtigt ist, die bisher untersuchten höheren Oxyde als einheitliche Körper aufzufassen.

Beobachtungen, die gegen die Einheitlichkeit sprechen, liegen nicht vor. Man gewinnt im Gegenteil den Eindruck, daß in den untersuchten Oxyden tatsächlich einheitliche Körper vorliegen und daß Isomere, wenn sie überhaupt vorhanden sind, nur in sehr geringer Menge beigemischt sind. Immerhin scheint es derzeit noch nicht möglich, die Frage nach dem Auftreten von isomeren Oxyden mit Sicherheit zu beantworten. Es sind Arbeiten im Gange, welche die endgültige Entscheidung in dieser Frage bringen sollen.

Wie eingangs erwähnt wurde, waren bisher 1,6-Hexandiol, 1,8-Oktandiol, 1,9-Nonandiol und 1,10-Dekandiol bezüglich ihrer Fähigkeit zur Oxydbildung untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß in allen Fällen die Bildung von 1,5-Oxyden nachgewiesen werden konnte. Über das Verhalten von Diolen, welche die Hydroxylgruppen in größerer Entfernung (über 1,10- hinaus) enthalten, liegen nur Angaben bezüglich des  $\omega$ ,  $\omega'$ -Oktadekandiols vor, aus welchen sich aber sichere Schlüsse nicht ableiten ließen<sup>24</sup>.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß auch das 1,12-Dodekandiol zur Oxydbildung befähigt ist.

Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Glykols war Sebazinsäure, deren Ester in guter Ausbeute (75—77% der Theorie) nach der Methode von Bouveault und Blanc in 1,10-Dekandiol übergeführt werden konnte. Aus diesem entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoff das 1,10-Dibromdekan, welches durch Behandlung mit Kaliumcyanid und Verseifung des entstehenden Dinitrils in Dekamethylen-dikarbonsäure übergeführt wurde. Der Dimethylester der Dekamethylen-dikarbonsäure liefert bei der Reduktion nach Bouveault-Blanc das Dodekandiol. Auf diesem Wege war das Glykol von Chuit zum ersten Male dargestellt worden<sup>25</sup>.

<sup>24</sup> Franke und Liebermann, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 542, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 131, 1922, S. 542. <sup>25</sup> Chuit, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 268, 269. Über eine weitere Möglichkeit der Darstellung vgl. Lespiau, Compt. rend. 187, 1928, S. 607.



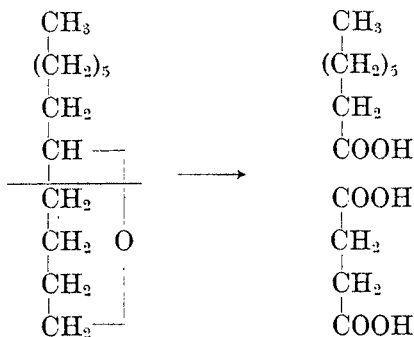
Ein zweiter ebenfalls von Ch u i t angegebener Weg <sup>25</sup>, der vom Dibromdekan über die Grignardsche Verbindung zum 1,12-Dimethoxydodekan und von diesem über das Dibromdodekan und Diazetyldodekandiol zum 1,12-Dodekandiol führt, erschien kaum einfacher.

Man sollte die Bildung von 1,12-Dodekandiol auch bei Einwirkung von Formaldehyd (bzw. Trioxymethylen) auf die aus 1,10-Dibromdekan entstehende Grignardsche Verbindung erwarten und tatsächlich gelingt es, wie im folgenden gezeigt wird, das Glykol auch auf diesem einfacheren Wege zu erhalten.

Der erste Weg über die Dekamethylendikarbonsäure wurde gewählt, weil sich ergeben hatte, daß der Ester dieser Säure bei der Reduktion nach Bouveault-Blanc weit bessere Ausbeuten an Glykol liefert, als sie Ch u i t angibt (57% gegen 30%). Da ferner die Möglichkeit besteht, die Anteile von Dekamethylendikarbonsäure, welche der Reduktion entgangen sind, zu verestern und nochmals zu reduzieren, sind die Ausbeuten an Dodekandiol bei dieser Methode am größten.

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure liefert das 1,12-Dodekandiol einen Körper von der Formel C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O, dem bei seiner Beständigkeit gegen Natrium und Kaliumpermanganat die Struktur eines Oxyds zukommt.

Bei der Oxydation liefert das Oxidododekan vorwiegend <sup>26</sup> Caprylsäure und Bernsteinsäure (neben Oxalsäure und möglicherweise auch niederen Fettsäuren), woraus der Schluß zu ziehen ist, daß die Reaktion beim 1,12-Dodekandiol einen ganz analogen Verlauf genommen hat wie bei den bisher untersuchten höheren Glykolen. Dem entstandenen Oxyd kommt mit Rücksicht auf den früher eingehend dargelegten Verlauf der Oxydation bei anderen 1,5-Oxyden die Konstitution eines 1,5-Oxidododekans zu.



<sup>26</sup> Die Menge der ursprünglich gebildeten Caprylsäure war zweifellos bedeutend größer als die des schließlich isolierten reinen Silbersalzes. Außerdem ist zu beachten, daß annähernd die Hälfte des Oxyds unangegriffen blieb.

## EXPERIMENTELLER TEIL.

## A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1. 1,10-Dekandiol<sup>27</sup>.

1,10-Dekandiol wurde durch Reduktion des Sebazinsäurediäthylesters nach der von A. Franke mitgeteilten Vorschrift<sup>28</sup> dargestellt. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, daß die Ausbeute an Dekandiol sehr vom Reinheitsgrade des verwendeten Sebazinsäureesters abhängig ist. Die Ausbeute betrug bei Anwendung eines innerhalb von 130° (im Vakuum) siedenden Esters 60,4% der Theorie. Ein innerhalb von 10° siedender Ester ergab 67% der Theorie an Glykol, während aus einem innerhalb von 6° siedendem Ester bis zu 77% der theoretisch möglichen Glykolausbeute erhalten werden konnten. In allen Fällen war über Kalk entwässerter Alkohol verwendet worden.

2. 1,10-Dibromdekan<sup>29</sup>.

Zur Darstellung von 1,10-Dibromdekan wurde reines 1,10-Dekandiol auf 130° erhitzt und in die Schmelze trockener Bromwasserstoff (aus Brom und Tetralin erzeugt) bis zur Sättigung eingeleitet. Sobald nichts mehr aufgenommen wurde, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch zirka eine halbe Stunde lang im langsamen Bromwasserstoffstrom erhitzt. Dann wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen und mit Sodalösung säurefrei gewaschen. Die ätherische Lösung des Bromids wurde mit Chlorkalzium getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlauf ging das Bromid bei 10 mm Druck von 162 bis 165,5° als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu einem kompakten Kristallkuchen erstarrte. 192 g Dekandiol ergaben so 282 g Dibromdekan, entsprechend einer Ausbeute von 85% der Theorie.

3. Dinitril der Dekamethylen-dikarbonsäure<sup>30</sup>.

200 g reines Kaliumzyanid wurden mit 200 g Wasser zum Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wurde zunächst allmählich mit 450 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt, dann wurden 160 g 1,10-Dibromdekan eingetragen. Das Gemisch wurde sechs Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten, dann wurde der Alkohol im Wasserdampfstrom abdestilliert, das als Öl abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, mit Kaliumkarbonat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers bei 10 mm Druck destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging das Nitril als farbloses Öl zwischen 193 und 203° über. Ausbeute 95 g (ca. 93% der Theorie).

<sup>27</sup> Bouveault und Blanc, Compt. rend. 137, 1903, S. 329; Bull. soc. chim. l. (3) 31, 1904, S. 1205; Franke und Hankam, Monatsh. Chem. 31, 1910, S. 180, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 119, 1910, S. 180, über eine andere Darstellungsweise vgl. Scheuble, Monatsh. Chem. 24, 1903, S. 623, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 112, 1903, S. 623; Scheuble, Löbl, Monatsh. Chem. 25, 1904, S. 344, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 113, 1904, S. 344. <sup>28</sup> Franke, Monatsh. Chem. 53 u. 54, 1929, S. 579, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Suppl. 1929, S. 579; Müller u. Sauerwald, Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 523 bzw. 735, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 523 bzw. S. 735. <sup>29</sup> Franke u. Hankam, Monatsh. Chem. 31, 1910, S. 181, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 119, 1910, S. 181; Chuit, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 266. <sup>30</sup> Braun, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4550; Chuit Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 266.

#### 4. Dekamethylen-dikarbonsäure<sup>31</sup>.

95 g Nitril wurden mit einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 600 cm<sup>3</sup> 50%igem Alkohol acht Stunden lang gekocht. Dann wurde der Alkohol im Wasserdampfstrom abdestilliert und die Säure durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden ca. 110 g Säure gewonnen. Eine Probe der Säure zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 126-5°.

Für die Veresterung wurde direkt das Rohprodukt benützt.

#### 5. Dimethylester der Dekamethylen-dikarbonsäure.

110 g rohe, im Vakuum bei 100° getrocknete Dekamethylen-dikarbonsäure wurden mit 250 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol versetzt und zum Sieden erhitzt. Zugleich wurde trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach achtstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Eiswasser versetzt und der abgeschiedene Ester mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung des Esters wurde mit Sodaa-lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaktion durchgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und mit Chlorkalzium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Ester im Vakuum destilliert. Der Ester ging zwischen 171° und 175° über, Hauptmenge bei 173° (10 mm). Ausbeute: 100 g.

#### 6. 1,12-Dodekandiol<sup>32</sup>.

a) Darstellung nach der Methode von Bouveault-Blanc.

Eine Lösung von 100 g des Dimethylesters der Dekamethylen-dikarbonsäure in 1950 g absolutem, über Bariumoxyd entwässerten Äthylalkohol wurde auf 110 g von Krusten befreites Natrium fließen gelassen. Nachdem die erste, heftigste Einwirkung vorüber war, wurde im Ölbad bis zur Lösung des Natriums erhitzt. Dann wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit Wasser versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis der Alkohol abdestilliert war und das Destillat anfang, trüb überzugehen. Das Glykol schied sich als Öl ab und erstarrte beim Erkalten zu einer weißen Masse<sup>33</sup>, die neben dem Glykol auch sehr viel Natriumsalz der nicht reduzierten Säure enthielt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit kochendem Benzol erschöpfend extrahiert. Beim Erkalten der Benzollösung kristallisierte der größte Teil des gelösten Glykols aus, nur sehr wenig blieb in der Mutterlauge gelöst. Das so erhaltene 1,12-Dodekandiol erwies sich als weitgehend rein. Nach einmaliger Vakuumdestillation (Kp<sub>9.5</sub> = 183 bis 184°) war der Schmelzpunkt 81°.

<sup>31</sup> Nördlinger Ber. D. ch. G. 23, 1890, S. 2357; Komppa, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 900; Walker u. Lumsden, Journ. Chem. Soc. London 79, 1901, S. 1201; Barrowcliff u. Power, Journ. Chem. Soc. London 91, 1907, S. 577; Braun, Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4550; Chuit, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 267. <sup>32</sup> Chuit, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 268; Chuit und Hauser, Helv. chim. Acta 12, 1929, S. 478; Lespieau, Compt. rend. 187, 1928, S. 607. <sup>33</sup> Bei einem Versuch schied sich eine nicht filtrierbare Gallerte aus. In diesem Falle wurde das gesamte Reaktionsgemisch wiederholt mit kochendem Benzol extrahiert.

## Elementaranalyse:

0·2433 g Substanz gaben 0·6350 g CO<sub>2</sub> und 0·2810 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 71·18, H 12·92 %;

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: C 71·22, H 12·96 %.

Ausbeute: 45 g Glykol, entsprechend 57·5% d. Th.

Das Dodekandiol zeigt die Tendenz, bei Anwesenheit von Salzen der Dekamethylendikarbonsäure in der Hitze Emulsionen zu bilden, die beim Erkalten zu Gallerten erstarren. Aus diesem Grunde erwies sich eine Reinigung durch Umschmelzen des nach der Wasserdampfdestillation erhaltenen Rohproduktes (analog wie beim Dekandiol) als undurchführbar.

Die Anteile von Dekamethylendikarbonsäure, welche der Reduktion entgangen sind, lassen sich aus dem Filtrat vom Dodekandiol bzw. den Extraktionsrückständen zum größten Teil unverändert zurückgewinnen.

## b) Darstellung nach der Grignardschen Synthese.

32 g reines, im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes 1, 10-Dibromdekan wurden in 60 cm<sup>3</sup> absolutem Äther gelöst. Diese Lösung wurde zu 5·2 g Magnesiumspänen fließen gelassen, u. zw. so, daß die Reaktion in Gang blieb, ohne allzu heftig zu werden. Als die Reaktion nachließ, wurde noch 2½ Stunden am Wasserbad erwärmt. Dann wurden 6 g im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Trioxymethylen zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 13 Stunden am Wasserbad erhitzt. Dann wurde nach dem Abkühlen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert, mit Sodalösung säurefrei gewaschen, der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert (10 mm). Nachdem eine relativ große Menge Vorlauf (7·5 g) übergegangen war, destillierte das Glykol zwischen 184 und 188° als farbloses, leicht beim Erkalten kristallisierendes Öl über (45 g, entsprechend ca. 21% der Theorie).

Die Substanz zeigte nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 81°. Der Mischschmelzpunkt mit 1, 12-Dodekandiol (mit dem es in Aussehen, Siedepunkt, Löslichkeit weitgehend übereinstimmte) zeigte keine Depression.

Bei einem zweiten Versuch, bei welchem statt Trioxymethylen gasförmiger Formaldehyd angewendet wurde, war die Ausbeute wesentlich geringer.

**B. Darstellung und Strukturbeweis des Oxidododekans.**1. Darstellung des Oxyds C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O.

20 g reinstes 1, 12-Dodekandiol wurden in 300 g 50%iger Schwefelsäure eingetragen. Das Gemisch wurde allmählich durch vorsichtiges Erhitzen unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf (Temperatur ca. 180°) konzentriert. Bei einer bestimmten Schwefelsäurekonzentration löste sich das Glykol und sehr bald darauf waren im Kühler Öltröpfchen zu bemerken. Nun wurde unter möglichster Beibehaltung der Konzentration im Wasserdampfstrom erhitzt, wobei vor allem darauf Wert gelegt wurde, daß das Oxyd langsam und gleichmäßig übergang (0·1—0·2 cm<sup>3</sup> auf 20 cm<sup>3</sup> Destillat) und daß kein Geruch nach Schwefeldioxyd auftrat. Gegen Ende der Reaktion mußte immer stärker erhitzt werden, um noch Öl überzu-

treiben. Schwefeldioxyd trat immer reichlicher auf, bis schließlich der Kolbeninhalt verkohlte<sup>34</sup>.

Das Destillat wurde ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Chlorkalzium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen (9 mm).

Das Sieden begann bei 102° und nun ging die Hauptmenge bis gegen 120° über. Dann ließ das Sieden nach, die Temperatur stieg aber weiter. Die letzten Anteile der Substanz gingen bei ca. 190° über und erstarrten im Kühlrohr zu Kristallen (unverändertes Dodekandiol).

Die Substanz wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Dabei gingen über:

unter 231° . . . . .	0·3 g
von 231°—244° . . . . .	8·0 g
„ 244°—252° . . . . .	0·8 g

Zur Reinigung wurde folgendes Verfahren versucht: Die Substanz wurde mit *n*/10 Kaliumpermanganatlösung (250 cm<sup>3</sup>) gut durchgeschüttelt (Braunsteinabscheidung). Dann wurde mit schwefeliger Säure entfärbt. das Öl wurde ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum über Natrium destilliert. Die Substanz ging von 104—112° (9 mm) über, u. zw. von 104 bis 107° . . . 1·5 g, von 107—112° . . . 4·8 g.

Die zwischen 107 und 112° siedende Fraktion wurde analysiert.

Elementaranalyse:

0·1914 g Substanz gaben 0·5567 g CO<sub>2</sub> und 0·2216 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 79·33, H 12·96%.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O: C 78·18, H 13·13%.

Es war somit, wie Analyse und Siedepunkt zeigen, nicht gelungen, das Oxyd durch Behandlung mit Permanganatlösung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu befreien. Dies gelang auch nicht durch zweistündiges Schütteln mit 250 cm<sup>3</sup> *n*/2-Permanganatlösung bei Zimmertemperatur. Dagegen gelang die Reinigung durch wiederholte fraktionierte Destillation bei Atmosphärendruck, ein Verfahren, das sich bei den zur Verfügung stehenden geringen Substanzmengen ziemlich verlustreich gestaltete.

Das schließlich erhaltene reine Oxyd ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von markantem Geruch, das bei Atmosphärendruck unzersetzt bei 235—237° (unkorr.) siedet.

Elementaranalyse:

I. 0·2228 g Substanz gaben 0·6400 g CO<sub>2</sub> und 0·2583 g H<sub>2</sub>O

II. 0·2134 g „ „ 0·6137 g CO<sub>2</sub> „ 0·2491 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: I. C 78·34, H 12·97%; II. C 78·43, H 13·06%.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O: C 78·18, H 13·13%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleyer-Kohn:

0·0282 g Substanz gaben in Anilindampf (Konstante: 1060) bei 11 mm vergast, eine Druckerhöhung von 158 mm (Paraffinöl).

Gef.: *M* = 189.

Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O: *M* = 184·2.

<sup>34</sup> Bei den folgenden Versuchen wurde die Destillation unterbrochen, sobald deutliche Entwicklung von Schwefeldioxyd auftrat, weil so ein reineres Produkt erhalten wurde.

Es wurden auch Versuche unternommen, das Verfahren zu verbessern und die Ausbeute zu vergrößern. So wurde in einem Falle die Darstellung des Oxyds mit 60%iger Schwefelsäure durchgeführt, doch trat schon während des Anheizens Dunkelfärbung und Geruch nach Schwefeldioxyd auf und die Ausbeute war schlecht. Dagegen war die Ausbeute relativ gut, wenn ein sehr großer Überschuß an 50%iger Schwefelsäure angewendet wurde. Auch erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktion sehr langsam und vorsichtig durchzuführen.

Es wurden daher bei den folgenden Versuchen je 10 g Dodekandiol mit 500 g 50%iger Schwefelsäure versetzt und, wie früher geschildert, zur Reaktion gebracht. Aus dem Destillat wurde das Oxyd ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum über Natrium destilliert. Das Destillat, welches nur mehr Oxyd neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthält, wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation bei Atmosphärendruck gereinigt.

Aus 35 g Dodekandiol konnten so 13 g Oxyd (Kp. 236—240°) erhalten werden.

## 2. Oxydation des Oxyds $C_{12}H_{24}O$ .

1.9 g reines Oxyd (Kp. 237—238°) wurden in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gebracht und mit einer Lösung von 6.53 g Kaliumpermanganat in 650  $cm^3$  Wasser versetzt (6 O auf 1 Molekül Oxyd). Dann wurde das Gemisch bei etwa 50° 30 Stunden lang geschüttelt. Nach dieser Zeit war das Permanganat fast völlig entfärbt, doch war der charakteristische Oxydgeruch noch wahrnehmbar. Nun wurde vom Braunstein<sup>35</sup> abfiltriert. Das sehr schwach violett gefärbte Filtrat (Reaktion gegen Lackmus schwach alkalisch) wurde mit 50  $cm^3$  *n*/10-Natronlauge versetzt und am Wasserbad auf ein kleines Volumen eingedampft. Dabei trat vollständige Entfärbung ein und es schied sich noch eine geringe Menge Braunstein ab, die abfiltriert wurde. Die so erhaltene Lösung wurde mit 50  $cm^3$  *n*/1-Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein Öl ausschied, und der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dabei ging ein farbloses, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Öl über, das einen charakteristischen ranzigen Geruch zeigte.

### a) Destillat.

Das gesamte Destillat wurde neutralisiert, wozu 9.2  $cm^3$  *n*/1-Natronlauge<sup>36</sup> erforderlich waren (Indikator Phenolphthalein). Zur neutralen Lösung wurden 9.2  $cm^3$  *n*/1-Schwefelsäure in vier gleichen Portionen zugesetzt. Nach jedem Säurezusatz wurde die in Freiheit gesetzte Säure im Wasserdampfstrom abdestilliert. Es wurden so vier Fraktionen erhalten, von denen die ersten zwei die ölige Säure enthielten. Aus diesen wurde durch Kochen mit Silberoxyd im Silberkolben das Silbersalz hergestellt. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung schied sich das Silbersalz als weißer käsiger Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden so 0.2170 g Silbersalz gewonnen. Der Silbergehalt (durch vorsichtiges Verglühen des Salzes bestimmt) stimmte mit dem für caprylsaures Silber berechneten völlig überein.

<sup>35</sup> Beim Lösen des Braunsteins in schwefeliger Säure schied sich ein Öl ab, das sich als unverändertes Oxyd erwies (0.8 g). <sup>36</sup> Dieser Wert kann nicht als Maß für die vorhandenen flüchtigen organischen Säuren dienen, da auf  $CO_2$  keine Rücksicht genommen wurde.

Silberbestimmung:

0·0767 g Substanz gaben 0·0329, g Ag.

Gef.: Ag 42·96 %.

Ber. für  $C_8H_{13}O_4Ag$ : Ag 42·98 %.

#### b) Destillationsrückstand.

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, von einem minimalen Niederschlag<sup>37</sup> durch Filtration befreit und im Apparat von Schacherl erschöpft<sup>38</sup> mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wurde mit Kalkwasser neutralisiert, wozu  $270·7\text{ cm}^3$  entsprechend  $12·29\text{ cm}^3$  *n*/1-Lauge erforderlich waren (Indikator Phenolphthalein).

Das ausgeschiedene Kalziumoxalat wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und mit *n*/10-Kaliumpermanganatlösung titriert. Es wurden  $69·5\text{ cm}^3$  Permanganat verbraucht, entsprechend 0·3128 g wasserfreier Oxalsäure.

Das Filtrat vom Kalziumoxalat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Salpetersäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0·9967 g einer Säure zurück, die nach dem Umkristallisieren aus Salpetersäure den Schmelzpunkt  $183^\circ$  zeigte (Bernsteinsäure).

Von einer Probe der Säure wurde das Äquivalentgewicht bestimmt:

0·0344 g verbrauchten  $5·60\text{ cm}^3$  *n*/10-Lauge.

Gef.: Äquivalentgewicht: 61·4.

Ber. für Bernsteinsäure: 59.

### 3. Oxydation von 1,12-Dodekandiol.

2·24 g reinstes Dodekandiol wurden mit Wasser möglichst fein verrieben und mit 6·99 g Kaliumpermanganat in 1%iger Lösung versetzt. Das Gemisch wurde bei  $40\text{--}50^\circ$  bis zur Entfärbung des Permanganats geschüttelt. Dann wurde vom Braunstein abgesaugt. Das Filtrat wurde nach Zusatz von  $10\text{ cm}^3$  *n*/1-Natronlauge auf ein kleines Volumen eingedampft und nochmals filtriert.

Als nunmehr mit Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destilliert wurde, wurde ein klares, geruchloses Destillat erhalten, in dem neben Kohlensäure keine andere Säure nachweisbar war.

### Überführung des 1,10-Dekandiols in 1,5-Oxidodekan.

Durch Einwirkung von Phosphorsäure.

10 g 1,10-Dekandiol wurden mit  $50\text{ cm}^3$  Phosphorsäure (89%ig) erhitzt. Das Glykol löste sich schon bei mäßigem Erwärmen. Bei weiterem Erhitzen destillierte zunächst Wasser über, dem sich, als die Temperatur des Heizbades  $200^\circ$  erreicht hatte, ein farbloses Öl beizumischen begann. Nun wurde die Temperatur nur sehr langsam gesteigert, bis schließlich

<sup>37</sup> Die Menge war so gering, daß eine weitere Untersuchung aussichtslos erschien. <sup>38</sup> Die ausgeätherte Flüssigkeit gab mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NH}_3$  keinen Niederschlag.

235° erreicht wurden, bei welcher Temperatur nur geringe Mengen einer halbfesten Substanz, aber kein Öl mehr überging. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung wurde mit Chlorkalzium getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert.

Es wurden so 5 g eines gelblich gefärbten Öles erhalten, das von 170—220° überging.

Bei einem zweiten Versuch wurden 20 g Dekandiol in 100 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure (89%ig) gelöst und allmählich unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf bis 250° erhitzt. Das so erhaltene Produkt (7.8 g) ging ungefähr in demselben Intervall über wie das beim ersten Versuch erhaltene.

Das bei beiden Versuchen erhaltene Rohprodukt wurde vereinigt und über Natriummetall destilliert. Die Substanz ging ziemlich gleichmäßig von 170—210° über, u. zw. von 170—190°: 3.3 g. von 190—210°: 4.8 g.

Da es auch durch anhaltendes Schütteln mit wässriger Permanganatlösung nicht gelingt, die dem Oxyd beigemengten Kohlenwasserstoffe zu entfernen, wurde zur Gewinnung eines analysenreinen Produktes folgende Methode angewendet:

Das unreine Oxyd wurde in annähernd dem gleichen Volumen Chloroform gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit Brom versetzt, bis dieses eben mit Kaliumjodid-Stärkepapier im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden konnte.

Fraktion I (von 170—190°) verbrauchte 2.7 g Brom,

Fraktion II (von 190—210°) „ 1.5 g „

Nun wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, mit Soda-lösung säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum fraktioniert. Es gelang, eine von 73—75° (9 mm) siedende Fraktion abzutrennen. Diese wurde bei gewöhnlichem Druck über Natrium destilliert.

Der Körper siedet bei Atmosphärendruck zwischen 195 und 197° und gleicht im Aussehen und Geruch völlig dem aus Dekandiol durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen Oxyd.

Elementaranalyse:

0.1917 g Substanz gaben 0.5414 g CO<sub>2</sub> und 0.2214 g H<sub>2</sub>O.

Gef.: C 77.02, H 12.92%.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O: C 76.84, H 12.91%.