

Studien über 1, 4- und 1, 5-Oxidoverbindungen

Synthese des 1, 5-Oxidodekans

Von

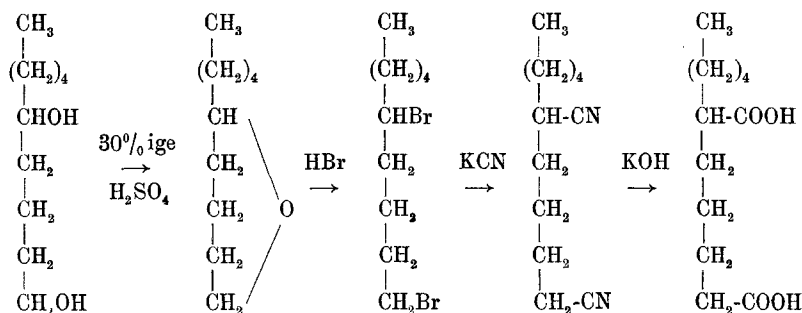
ADOLF FRANKE, ALFRED KROUPA und OTTO SCHMID

(Eingegangen am 15. 7. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 10. 1935)

Über die Darstellung von Oxyden aus 1, 6- und höheren Diolen ist in mehreren Arbeiten¹ berichtet worden. Über die Konstitutionsaufklärung der durch Schwefelsäureeinwirkung aus den Diolen erhaltenen Oxyde soll, soweit dies nicht schon früher geschehen ist, demnächst berichtet werden. Hier sei nur festgehalten, daß es sich bei diesen Körpern um Gemische von Isomeren, und zwar fast ausschließlich von 1, 4- und 1, 5-Oxyden handelt. Einheitliche Oxyde sind auf diesem Wege nicht zu erhalten. Daraus ergab sich aber die Folgerung, daß auch die Wasserabspaltung aus 1, 5- bzw. 1, 4-Diolen nicht unbedingt zu reinen 1, 5- bzw. 1, 4-Oxyden führen muß. Dieselben Reaktionsfolgen, die nach FRANKE und KROUPA¹ die Bildung von isomeren Oxyden aus höheren diprimären Glykolen verursachen, könnten unter geeigneten Bedingungen auch aus 1, 5- und sogar aus 1, 4-Diolen Isomerengemische entstehen lassen. Wie sehr die Reaktionsbedingungen von Einfluß sind, zeigt folgendes Beispiel:

Aus Dekandiol-1, 5 trat, wenn auch langsam, schon beim Kochen mit 10 % iger Schwefelsäure innere Ätherbildung ein. Die Reaktion wurde dann mit 30 % iger Schwefelsäure zu Ende geführt, wobei sich aber zeigte, daß sich nur ungefähr 10 % 1, 5-Oxidodekan gebildet hatte, während die Hauptmenge in einen zum inneren Äther isomeren Dezylenalkohol verwandelt wurde. Nach der Trennung der beiden Körper voneinander wurde die Konstitution des 1, 5-Oxidodekans durch Überführung in das α -Amylpimelinsäurediamid erwiesen.

¹ A. FRANKE, A. KROUPA und TH. PANZER, Mh. Chem. **60** (1932) S. 106; A. FRANKE und A. KROUPA, Mh. Chem. **56** (1930) S. 331; daselbst ausführliche Literaturangaben.



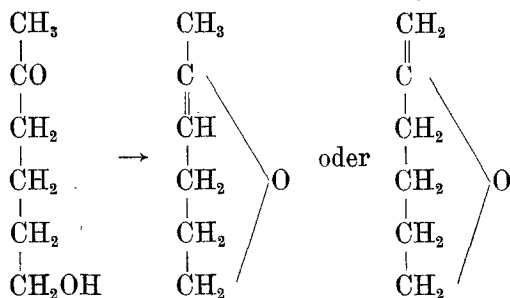
Es war also bei diesen Reaktionsbedingungen keine Ringverengung zum 1, 4-Oxidodekan eingetreten, doch verläuft die innere Ätherbildung langsam, so daß die Hauptmenge des Dekandiol-1, 5 in einen ungesättigten Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ verwandelt wurde, der durch Bromaddition und Bestimmung des einen aktiven Wasserstoffatoms festgestellt werden konnte. Dieser wurde nun unter Bedingungen, die bei höheren diprimären Glykolen (Hexandiol-1, 6; Heptandiol-1, 7 usw.) die Oxydbildung bewirken, in guter Ausbeute in einen inneren Äther verwandelt. Damit war neuerdings² gezeigt, daß ungesättigte Alkohole Zwischenprodukte der Oxydbildung sein können, selbst dann, wenn die Hydroxylgruppen des Ausgangsmaterials in 1, 5-Stellung stehen. Hätte man das 1, 5-Dekandiol von vornherein mit 57% iger Schwefelsäure behandelt, so wäre wohl eine bessere Ausbeute an Oxyd zu erhalten gewesen, aber das Reaktionsprodukt wäre aller Wahrscheinlichkeit nach nicht mehr einheitlich. Man sieht daraus, daß die Oxydbildung auch bei 1, 5-Diolen kein Vorgang ist, der immer glatt verlaufen muß, und es ist notwendig, sich in jedem Fall von der Einheitlichkeit der entstandenen Oxyde zu überzeugen³.

Es erschien uns wünschenswert, die Reaktionsfolgen, die wir zur Aufklärung der Oxyde verwendet hatten, einer Kontrolle zu unterziehen, indem wir sie an einem Oxyd durchführten, dessen Konstitution und Einheitlichkeit sich aus seiner Synthese ergab. Da, wie bereits erwähnt, die Wasserabspaltung aus 1, 5-Diolen keine genügende Sicherheit für die Einheitlichkeit des so erhaltenen Oxyds bietet, machten wir von der be-

² Es war uns schon früher gelungen, aus Undezylenalkohol durch Schwefelsäurebehandlung in relativ guter Ausbeute Oxidoundekan zu erhalten.

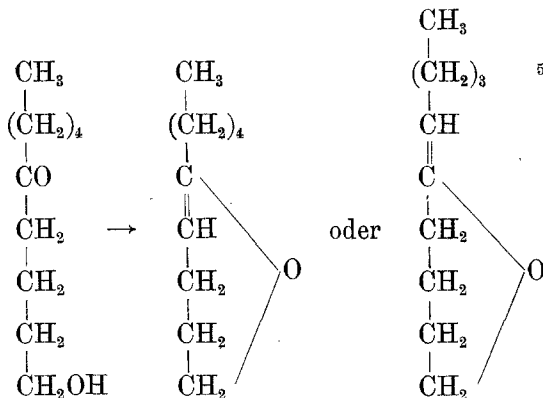
³ Die Bedenken, die R. PAUL in einer unlängst erschienenen Arbeit [Bull. Soc. Chim. France 5 (1935) 2, S. 311] gegen die Darstellung von 1, 5-Oxyden durch Wasserabspaltung aus 1, 5-Diolen vorgebracht hat, halten wir für durchaus gerechtfertigt.

kannten Tatsache Gebrauch, daß Azetobutylalkohol schon unter milden Bedingungen in ein ungesättigtes Oxyd übergeht⁴.



Daß dabei keine Umlagerung eingetreten ist und die Sauerstoffbrücke tatsächlich in 1,5-Stellung ansetzt, ergibt sich aus der Aufspaltung des erhaltenen ungesättigten Oxyds durch Wasser, wobei wieder unverändertes Ausgangsmaterial (Azetobutylalkohol) erhalten wird.

Wir haben zunächst, analog der Darstellung des Azetobutylalkohols (Hexanol-1-on-5) aus Azetessigester und Trimethylenbromid, das Dekanol-1-on-5 aus Kaproylessigester und Trimethylenbromid dargestellt; dasselbe liefert leicht und glatt ein Anhydro-



produkt, das durch Wasseranlagerung wieder in das Ketol übergeht.

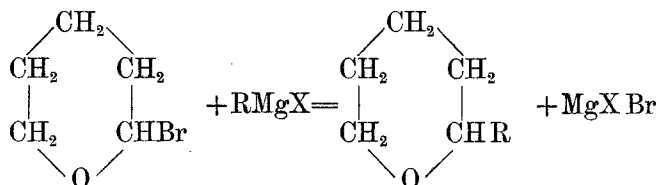
Aus diesem Anhydroprodukt konnten wir durch katalytische Hydrierung tatsächlich das 1,5-Oxidodekan in guter Ausbeute erhalten. Die Überführung dieses Oxyds in die um 2 C-Atome reichere Dikarbonsäure führte ausschließlich zur α -Amylpimelinsäure, die durch Vergleich mit synthetischem Material identi-

⁴ A. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 289 (1896) S. 186.

⁵ Da die Doppelbindung durch Hydrierung entfernt wird, ist es für die Synthese ohne Bedeutung, welcher der beiden Körper in Wirklichkeit vorliegt.

fiziert wurde. Dieses Ergebnis bedeutet eine wertvolle Bestätigung für die Verlässlichkeit der Reaktionsfolgen, die wir zur Untersuchung der Oxyde verwendet haben.

Es soll an dieser Stelle auf die schöne Synthese von R. PAUL⁶ hingewiesen werden, der 1, 5-Oxyde auf folgendem Wege dargestellt hat:



In jenen Fällen, wo die entsprechende GRIGNARD-Verbindung nicht leicht zu erhalten ist, z. B. bei höheren Alkylresten, führt der von uns angegebene Weg zum Ziel.

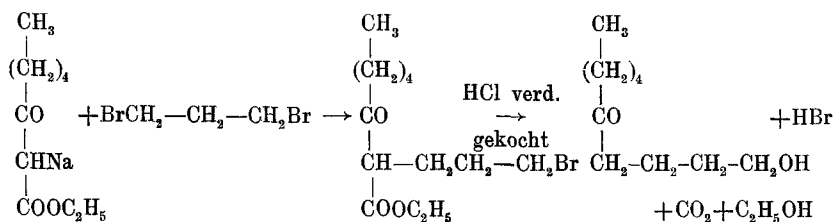
Die Zyklisierung der 1, 5-Ketole verläuft sehr glatt und es schien uns von Wichtigkeit, das Verhalten anderer Ketole zu untersuchen. Die Leichtigkeit, mit der unter Wasseraustritt der Ringschluß bei 1, 5-Ketolen erfolgt, ließ ja erwarten, daß auch Ketonalkohole, bei denen OH- und CO-Gruppe weiter voneinander entfernt stehen, sich dieser Reaktion zugänglich zeigen würden, womit ein Weg zur Darstellung von bisher unbekannten hochgliederigen inneren Äthern gegeben wäre.

Unsere diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, doch können wir schon jetzt sagen, daß die Bildung von sieben- und achthgliederigen Ringen unter Bedingungen, bei denen der sechsgliederige Ring ganz glatt entsteht, nicht mehr eintritt. Ob die Reaktion überhaupt zur Darstellung von hochgliederigen inneren Äthern geeignet ist, können wir derzeit noch nicht entscheiden.

Die Darstellung des für die vorliegende Untersuchung benötigten Ausgangsmaterials ist im experimentellen Teil ausführlich beschrieben, so daß an dieser Stelle ein kurzer Überblick genügt. Die Darstellung des Dekanol-1-on-5 erfolgte analog der Synthese des Azetobutylalkohols nach LIPP⁷: Natriumkaproylessigester, der aus dem käuflichen Heptinkarbonsäureester leicht zugänglich ist, liefert mit Trimethylenbromid ein Kondensationsprodukt, welches bei saurer Verseifung in das gesuchte Dekanol-1-on-5 übergeht:

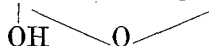
⁶ R. PAUL, Bull. Soc. Chim. France 5 (1934) 1, S. 1397; ders., Bull. Soc. Chim. France 5 (1935) 2, S. 311.

⁷ A. LIPP, Liebigs Ann. Chem. 289 (1896) S. 186.



Da die Reindarstellung des Ketols aus dem Reaktionsprodukt schwierig ist, empfiehlt es sich, durch Erhitzen in mäßigem Vakuum das Ketol sofort in das Anhydroprodukt überzuführen und dieses durch Destillation zu reinigen. Das gereinigte Anhydroprodukt kann durch Wasser wieder in das Dekanol-1-on-5 zurückverwandelt werden, dessen Konstitution aus seiner Oxydierbarkeit zur δ -Ketokaprinsäure folgt.

Dem Ketonalkohol, der demnach vorliegt, kann aber neben der offenen Form $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{OH}$ auch noch die Laktolform $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$



als Konstitution zukommen. Die gleiche Möglichkeit besteht bei den von HELFERICH⁸ eingehend untersuchten Oxyaldehyden. Die γ - und δ -Oxydaldehyde kommen, wie vor allem die Molekularrefractionen⁸ und spektroskopische Untersuchungen im Ultraviolett⁹ zeigten, vorwiegend als Laktole vor. Es ließ sich sogar ein solcher Körper kristallisiert erhalten, der als Laktol aufzufassen war. Daß die Verhältnisse bei den Ketonalkoholen anders liegen, hat M. BERGMANN¹⁰ am flüssigen Azetobutylalkohol ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) gezeigt, dessen Molekularrefraktion für die offene Form spricht. Dekanol-1-on-5, das gut kristallisiert und deshalb leicht rein zu erhalten ist, erwies sich nach Messungen der Molekularrefraktion ebenfalls als offenkettig und führt deshalb seinen Namen (Dekanol-1-on-5) zu Recht. Es ist recht beständig und läßt sich z. B. 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzen, ohne seinen Schmelzpunkt nach dem Wiedererstarren merklich geändert zu haben.

Beträchtliche, unerwartete Schwierigkeiten machte die Reduktion des Dekanol-1-on-5 zum Dekandiol-1, 5. Es wurde ver-

⁸ B. HELFERICH und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) S. 1151 und frühere Arbeiten.

⁹ W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) S. 213; ders., Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) S. 265.

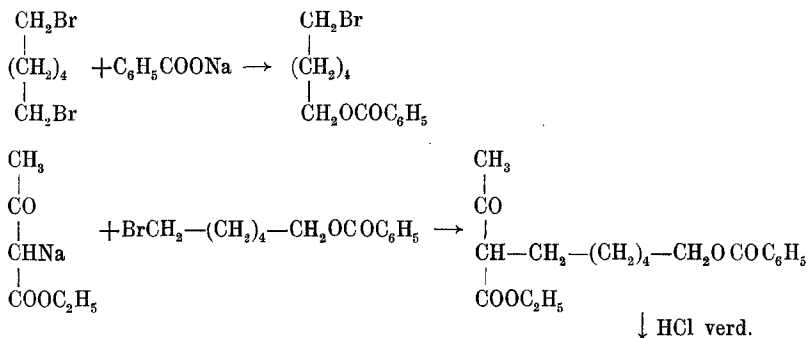
¹⁰ M. BERGMANN und MIEKELEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **55** (1922) S. 1394.

sucht, mit Aluminiumamalgam, dann mit 4%igem Natriumamalgam in homogener wässrig alkoholischer Lösung zu reduzieren; beide Mittel brachten dasselbe Ergebnis. Reduktion zum Glykol war nicht eingetreten, hingegen ließ sich der unveränderte Ketonalkohol jetzt praktisch unzersetzt destillieren¹¹ und erstarrte alsbald zu einem Kristallkuchen, der sich mit dem Produkt vor dem Reduktionsversuch als identisch erwies.

Die Reduktion zum Dekandiol-1,5 gelang schließlich mit Natrium und Alkohol. Dekandiol-1,5 ist ein kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 24°.

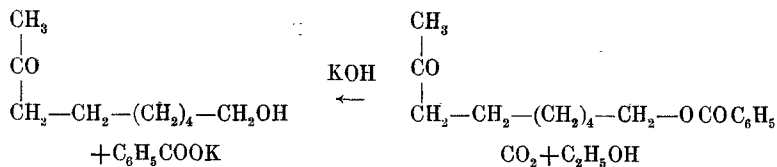
In einer früheren Arbeit¹² war ein Glykol beschrieben worden, das aus Oxidodekan (durch Schwefelsäureeinwirkung auf Dekandiol-1,10 erhalten) dargestellt worden war. Dieser flüssige Körper war unter der falschen Voraussetzung, daß das Oxidodekan ganz oder fast ganz aus 1,5-Oxyd bestehe, als 1,5-Dekandiol bezeichnet worden. In Wirklichkeit handelt es sich bei diesem Körper um ein Gemisch von Isomeren, entsprechend dem als Ausgangsmaterial verwendeten Oxyd, das ebenfalls ein Gemisch ist und einen beträchtlichen Anteil von 1,4-Oxyd enthält.

Als Beispiel für einen Ketonalkohol, bei dem sich CO- und OH-Gruppe in größerer Entfernung befinden, wurde in der vorliegenden Arbeit das Nonan-1-ol-8-on gewählt. Die Darstellung dieses Körpers nach LIPP durch Einwirkung von Hexamethylenbromid auf Natriumazetessigester gelang nicht. Es wurde daher von uns folgender Weg eingeschlagen:



¹¹ Offenbar deshalb, weil durch diese Behandlung Spuren halogenhaltiger Verunreinigungen, die beim Erhitzen Halogenwasserstoff abspalten, entfernt werden.

¹² A. FRANKE, Mh. Chem. 53/54 (1929) S. 583.



Durch Verseifen mit verdünnter Salzsäure wird Alkohol und CO_2 abgespalten. Bei nachfolgender alkalischer Verseifung erhält man das gewünschte Ketol. Da die Benzoesäureester der entsprechenden Bromhydrine nach dem Verfahren von BRAUN¹³ leicht zugänglich sind, eignet sich dieser Weg auch zur Darstellung anderer Ketole, die durch direkte Einwirkung der Dibromide nicht oder nur in schlechter Ausbeute erhalten werden können.

Experimenteller Teil

Kaproylessigester¹⁴.

Es wurde abweichend von der Literaturvorschrift nicht die Heptinkarbonsäure, sondern der käufliche Methylester (Schimmel & Co., Liesing bei Wien) als Ausgangsmaterial verwendet und die zur Verseifung nötige Menge Wasser zugesetzt. Da die von uns erhaltenen Ausbeuten wesentlich höher sind, als in der Literatur angegeben wird, so wollen wir im folgenden die von uns eingehaltene Arbeitsvorschrift wiedergeben.

100 g Heptinkarbonsäuremethylester wurden in einem 2-Liter-Rundkolben zur Auflösung von 90 g KOH in 750 g 96 % igem Alkohol und 15 cm³ Wasser gegeben und nun 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden dann zwei Drittel bis drei Viertel des Alkohols bei guter Kühlung der Vorlage mit Eis im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Nun wurde mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen verdünnt und die alkalische Flüssigkeit einige Male ausgeäthert, um Neutralprodukte zu entfernen. Sodann wurde auf -15° abgekühlt, mit Äther überschichtet und in einer Eis-Kochsalzkältemischung mit einem auf -15° abgekühlten Gemisch von 125 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 200 cm³ Wasser vorsichtig angesäuert, so daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nachdem die Ätherschicht abgetrennt war, wurde noch zweimal rasch nachgeäthert, mit der Hauptmenge vereinigt und bei -15° eine Stunde mit CaCl_2 getrocknet, der Äther im Vakuum entfernt und die Kaproyl-

¹³ J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. **46** (1913) S. 1782.

¹⁴ MOUREU und DELANGE, C. R. Acad. Sci. Paris **132** (1901) S. 1121. JEAN DECOMBE, Ann. Chim. **18** (1932) S. 94.

essigsäure, die als Kristallkuchen (manchmal auch als dickes Öl) zurückblieb, sofort mit der Lösung von 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure in 125 cm^3 absolutem Alkohol von -15° versetzt und 24 Stunden bei 0° , dann 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Jetzt wurde ein Liter Eiswasser hinzugegeben, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, zweimal rasch nachgeäthert und die vereinigten Lösungen dreimal gut mit einer Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum aus einem Claisenkolben mit französischem Fraktionieraufsatz (15 cm) destilliert. Zunächst destillierte bei 45° und 10 mm Druck das Methylamylketon über, dann stieg die Temperatur sprunghaft auf 108° und nun gingen von 109° bis 112° 95 g Kaproylessigester über. Im Claisenkolben blieb fast nichts zurück. Ausbeute zirka 80% der Theorie. Kp. 10 mm 109° — 112° , Kp. $8\frac{1}{2}\text{ mm}$ $104\frac{1}{2}^\circ$ — $107\frac{1}{2}^\circ$.

Darstellung des Dekanol-1-on-5.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, erwies sich die direkte Isolierung des Dekanol-1-on-5 aus dem Reaktionsprodukt als unzweckmäßig. Zur Darstellung seines Anhydroprodukts hat sich folgende Arbeitsweise am besten bewährt:

Anhydrodekanol-1-on-5.

Zu 95 g Kaproylessigester wurde langsam unter Umschütteln die erkaltete Auflösung von $11\frac{7}{8}\text{ g}$ Natrium in 260 cm^3 absolutem Alkohol gegeben, wobei eine gelinde Erwärmung eintrat. Nach dem Erkalten kristallisierte der Natriumkaproylessigester in schönen Nadeln aus, die aber bei schwachem Erwärmen wieder leicht in Lösung zu bringen waren. Diese Lösung wurde nun im Verlaufe einer Stunde in kleinen Portionen zu $103\frac{3}{8}\text{ g}$ am Wasserbad unter Rückfluß erhitztem Trimethylenbromid gegeben. Nach weiterem zweistündigem Erhitzen reagierte das Reaktionsprodukt gegen Phenolphthalein neutral. Sobald die Lösung erkaltet war, wurde vom ausgeschiedenen Natriumbromid abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und von der klaren, schwach gelb gefärbten Lösung der Alkohol am siedenden Wasserbad entfernt. Dabei fielen noch geringe Mengen Natriumbromid aus, die nicht entfernt wurden. Die Verseifung des gebildeten Brompropylkaproylessigesters war nach 14-stündigem Kochen mit 260 cm^3 eines Gemisches von 360 cm^3 Wasser mit

60 cm^3 konzentrierter Salzsäure (Dichte: 1,19) praktisch beendet, was am Aufhören der Kohlensäureentwicklung zu erkennen war. Es wurden nun 260 cm^3 Wasser zugegeben und noch eine Stunde gekocht, dann erkalten gelassen, 100 g Kaliumkarbonat eingetragen, die ölige Schicht abgetrennt, noch dreimal nachgeäthert, mit der Hauptmenge vereinigt und mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet. Jetzt wurde der Äther im Vakuum entfernt, wobei teilweise Kristallisation zu bemerken war, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder verschwand. Bei der nachfolgenden Vakuumdestillation unter 10 mm Druck wurde zuerst bei einer Badtemperatur von 60–80° das Methylamylketon¹⁵ und Trimethylenbromid abdestilliert. So gingen zwischen 40 und 50° 38 g dieses Gemisches über. Trotz Steigerung der Badtemperatur war dann nur mehr schwer etwas überzutreiben, als bei 75° Innentemperatur und 140° Außentemperatur plötzlich Verschlechterung des Vakuums eintrat und Nebelbildung im Claisenkolben zu bemerken war. Die Zersetzung tritt nicht immer bei derselben Innentemperatur ein. Die Badtemperatur liegt meist bei 140°. Im allgemeinen erschien es zweckmäßiger, bei der Gewinnung des Anhydroproduktes weniger auf die Temperatur, als vielmehr auf die äußeren Erscheinungen Wert zu legen. Der Beginn der Zersetzung ist durch Verschlechterung des Vakuums und damit verbundene Nebelbildung im Claisenkolben sowie durch plötzlich eintretende stürmische Destillation charakterisiert. Während der Zersetzung tanzen, ähnlich dem LEIDENFROST^{SCHEN} Phänomen, eine Unzahl von Flüssigkeitskügelchen auf der Oberfläche. Sobald diese Erscheinungen auftraten, wurde schnell die Vorlage gewechselt, das Heizbad entfernt und der Hahn, der zur Wasserstrahlpumpe führt, abgedreht. Dennoch trat am Anfang eine stürmische Destillation ein, wobei sich in der Vorlage unter der öligen Schicht Wassertröpfchen ansammelten. Die Destillation wurde dann unter einem Druck von 80 mm wieder in Gang gebracht und es konnte eine gleichmäßige Zersetzung bei fast konstanter Temperatur von 123° (Innentemperatur) erreicht werden. Bei 130° wurde unterbrochen, da die nur mehr schwer übergehende Substanz viskoser wurde und keine Wassertröpfchen mehr mit sich führte. Das im Destillat als untere Schicht angesammelte Wasser (25 g) wurde gleich mit

¹⁵ Durch Verseifung von unverändertem Kaproylessigester entstanden; über ein Drittel des angewandten Kaproylessigesters war nicht in Reaktion getreten.

einer Pipette entfernt und so 33.7 g Anhydroprodukt erhalten, das allerdings innerhalb weiter Grenzen übergeht.

Destillation unter Atmosphärendruck ergab folgendes Bild:

Erster Tropfen: 185°

1. Fraktion:	185—199°	11.6 g
2. „	199—202°	15.5 g
3. „	202—210°	5.1 g
		32.2 g

Zur Darstellung von Dekanol-1-on-5 ist eine weitere Reinigung des Rohproduktes unnötig, da das große Siedintervall hauptsächlich durch die Anwesenheit eben dieses Körpers verursacht wird. Die Darstellung von ganz reinem Anhydroprodukt bietet allerdings große Schwierigkeiten, da sich bei der Destillation das beigemengte Dekanol-1-on-5 unter Wasserabspaltung in den Anhydrokörper umwandelt, andererseits das entstandene Wasser im Destillat wieder sehr rasch Ketol zurückbildet. Der Versuch, die Rückbildung von Ketol im Destillat dadurch zu verhindern, daß direkt auf ein Trockenmittel destilliert wurde, hatte leider auch nicht den gewünschten Erfolg. Es gelingt zwar, beträchtliche Anteile des Anhydroproduktes innerhalb enger Grenzen zu erhalten, doch erwiesen sich auch solche Destillate, z. B. vom Kp. 199—202°, noch als merklich durch Ketol verunreinigt, wie aus den analytischen Daten hervorgeht:

0.1457 g Substanz gaben 0.4119 g CO₂ und 0.1512 g H₂O.

0.1943 g „ „ 0.5464 g CO₂ „ 0.2019 g H₂O.

0.1345 g „ „ 0.3795 g CO₂ „ 0.1425 g H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₈O: C 77.85%, H 11.77%.

Ber. „ C₁₀H₂₀O₂: C 69.70%, H 11.71%.

Gef.: C 77.10%, H 11.61%; C 76.70%, H 11.63%; C 76.95%, H 11.85%.

Dekanol-1-on-5.

Dieser Körper ist aus seinem Anhydroprodukt sehr leicht erhältlich. Es wurde das Anhydrid mit der äquivalenten Menge Wasser versetzt. Nach einigen Stunden konnte von dem als untere Schicht befindlichen Wasser aus eine starke Schlierenbildung beobachtet werden und nach 5—10 Tagen waren die zwei Schichten verschwunden, das Produkt war viskos geworden und der markante Geruch des Anhydrids war fast nicht mehr wahrzunehmen. Der so erhaltene Ketonalkohol erstarrte im Gegensatz zum Anhydroprodukt in einer Eis-Kochsalzkältemischung

leicht zu einem harten Kristallkuchen, der oberhalb 0° wieder schmolz.

Zur vollständigen Reinigung, die aber verlustreich ist und für die Weiterverarbeitung z. B. zu Dekandiol nicht nötig ist, wird das Rohketol in Petroläther (Kp. bis 40°) gelöst, mit Natriumsulfat getrocknet und durch starkes Abkühlen zur Kristallisation gebracht. Nach raschem Absaugen und Trocknen über Paraffin im Vakuum erhält man reines Dekanol-1-on-5 vom Schmelzpunkt $24.5-25.3^\circ$, der sich durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr ändert. Sp. $144-148^\circ$ bei 11 mm Druck, doch ist der Körper nur bei völliger Abwesenheit von Säure und halogenhaltigen Verunreinigungen unzersetzt destillierbar.

0.2743 g Substanz gaben 0.7025 g CO_2 und 0.2897 g H_2O
 0.2103 g " " 0.5360 g CO_2 " 0.2176 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: C 69.70% , H 11.71% .

Gef.: C 69.85% , H 11.82% ; C 69.51% , H 11.58% .

0.2346 g Substanz in 25 cm^3 Benzol (22.07 g) gelöst ergaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0.275° .

0.2002 g Substanz in 25 cm^3 Benzol (22.07 g) gelöst ergaben eine Gefrierpunkts-erniedrigung von 0.232° .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$: 172.16 .

Gef.: M 197.1 , 199.4 .

0.1498 g ergaben nach ZEREWITINOFF 19.7 cm^3 Methan (0° , 760 mm).

Ber.: 19.5 cm^3 .

Gef.: 19.7 cm^3 ; dies entspricht 1.01 Hydroxyl für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

0.1398 g ergaben 19.4 cm^3 (0° , 760 mm).

Ber.: 18.2 cm^3 .

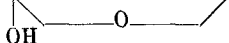
Gef.: 19.4 cm^3 ; dies entspricht 1.07 Hydroxyl für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

Molekularrefraktion:

Für die gelbe He-Linie bei 24.9° bestimmt, ergab sich

$$n = 1.447 \quad d_4^{24.9} \text{ betrug } 0.9222$$

$$R_M = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)d} \text{ ergibt sich daraus zu } R_M = 49.89$$

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: $R_M = 49.35$ I.


Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$: $R_M = 49.92$. . II.

Gefunden: $R_M = 49.89$.

Die Molekularrefraktion spricht deutlich für die offene Formulierung II.

Die beiden berechneten Werte stammen aus Atomrefractionen für die gelbe Natriumlinie und nicht, wie dies sein sollte, für die gelbe Heliumlinie. Die Dispersion bei dem sehr geringen Unterschied in der Wellenlänge konnte, ohne an dem Ergebnis etwas zu ändern, vernachlässigt werden.

Der Ketonalkohol zeigt auch bei Alkoholzusatz weder mit FEHLING^{SCHER} Lösung noch mit ammoniakalischer Silbernitratlösung eine Reaktion. Nach 10-stündigem Erhitzen auf 100° erstarrte die Substanz beim Erkalten sogleich wieder und der Schmelzpunkt hatte sich dadurch praktisch nicht geändert. Der Ketonalkohol kristallisiert in verwachsenen Blättchen, hat einen stark bitteren Geschmack und ist in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Petroläther, sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

Oxydation des Dekanol-1-on-5 mit CrO_3
in Eisessig.

0·6142 g Substanz vom Smp.: 24·5—25·3° wurden in 5 cm³ Eisessig gelöst und dann unter Außenkühlung mit Eis die Lösung von 0·4791 g CrO_3 in 0·5 cm³ Wasser, vermischt mit 10 cm³ Eisessig, innerhalb von 20 Minuten zutropfen gelassen. Nach 5 Stunden war die Lösung grün geworden. Es wurde noch 10 Minuten am siedenden Wasserbad erhitzt, dann, obwohl sich noch Spuren Chromsäure nachweisen ließen, mit Wasser auf 200 cm³ verdünnt und bei 0° 12 Stunden stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es waren 0·083 g vom Smp. 49·7°. Aus ungefähr 5 cm³ Petroläther (Sdp. bis 40°), bei —15° umkristallisiert, ergaben sich 0·062 g vom Smp. 52°. Dieser Körper erwies sich als ein Neutralprodukt.

Die von den abgeschiedenen Kristallen befreite Lösung wurde nun im Apparat nach SCHACHERL erschöpfend ausgeäthert. Die Extrakte wurden zusammen in 10 cm³ verdünnter Kalilauge größtenteils zur Lösung gebracht, vom unlöslichen, stark riechenden Öl abfiltriert und im Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, nach einstündigem Stehen in Eiswasser abgesaugt und getrocknet: 0·222 g vom Smp. 54·5—55·5°. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Petroläther (Sdp. bis 40°) zeigte die Säure den Schmelzpunkt von 56·3°.

Dieser Körper konnte durch Äquivalentgewicht und durch Mischschmelzpunkt mit δ -Ketokaprinsäure¹⁶ identifiziert werden.

A) δ -Ketokaprinsäure: Mischsmp. aus A) u. B): B) Oxyd. prod.:

Smp.: $56^{\circ}4'$

Smp.: 56°

Smp.: $56^{\circ}3'$

Äquivalentgewicht: 0'1674 g Substanz verbrauchten $8\cdot82\text{ cm}^3 \frac{1}{10}\text{ n-Lauge}$, entsprechend einem Äquivalentgewicht von 189'8; berechnet für die δ -Ketokaprinsäure: 186'2.

Bei einer zweiten Oxydation wurde aus 1'254 g Ketonalkohol 0'27 g Neutralprodukt von Smp. $51^{\circ}5'$ und 0'50 g Keton-säure vom Smp. 56° erhalten.

Das als Nebenprodukt der Oxydation in beträchtlicher Menge (bis 25 %) auftretende Neutralprodukt läßt sich auch durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten; Smp. $52^{\circ}0'$.

0'1441 g Substanz gaben 0'3737 g CO_2 und 0'1382 g H_2O .

0'1445 g " " 0'3747 g CO_2 " 0'1384 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$: C 70'53 %, H 10'66 %.

Gef.: C 70'73 %, H 10'73 % ; C 70'70 %, H 10'71 %.

0'1175 g Substanz in 25 cm^3 Benzol gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $0^{\circ}083'$.

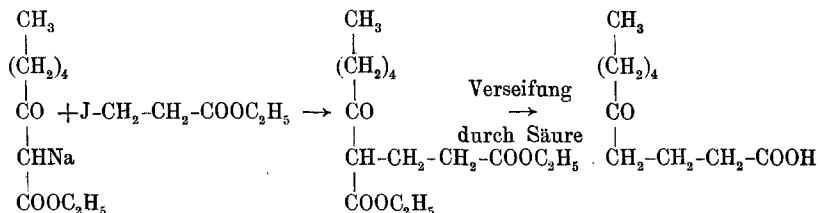
0'2085 g Substanz in 25 cm^3 Benzol gelöst ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von $0^{\circ}143'$.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$: M = 340'3.

Gef.: M = 327 bzw. 337.

Dem Körper kommt demnach die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$ zu. Nähere Untersuchung ergab, daß der Körper ein Ester ist, und zwar der Ester der δ -Ketokaprinsäure mit Dekanol-1-on-5. Der Beweis dafür erfolgte durch Verseifung und außerdem durch Vergleich mit synthetischem Ester, den wir aus δ -Ketokaprinsäure und Dekanol-1-on-5 durch dreistündiges Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure auf 105° erhalten hatten. Der Misch-

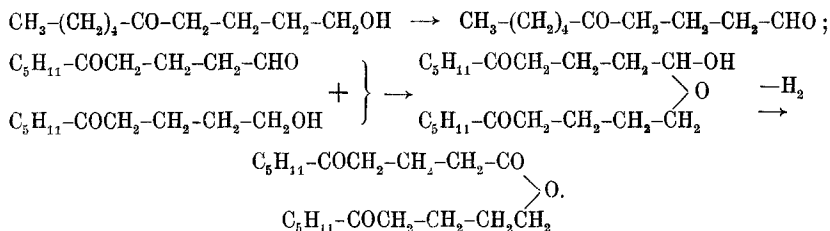
¹⁶ Die δ -Ketokaprinsäure war auf folgendem Wege erhalten worden :



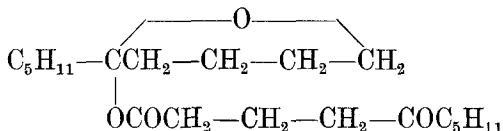
Nähere Angaben darüber folgen in einer demnächst erscheinenden Arbeit.

schmelzpunkt dieses Esters mit dem „Neutralprodukt“ der Oxydation ergab keine Depression.

Daß sich bei der Oxydation des Dekanol-1-on-5 so große Mengen Ester des Ketonalkohols mit der Ketonssäure (20—25 % der Theorie) bildeten, ist sicher auffällig, da die Bildung dieses Körpers durch Veresterung aus den Komponenten bei der Anwesenheit eines so großen Überschusses an Eisessig nicht zu erwarten war. Viel wahrscheinlicher als durch gewöhnliche Veresterung aus Alkohol und Säure geht aber die Bildung dieses Körpers über das Halbazetal¹⁷ als Zwischenprodukt auf folgendem Wege hervor:



Die zweite, nach der Synthese des Esters aus den Komponenten noch mögliche Formel, die sich von der Laktolform des Ketonalkohols ableitet



ist nach den Untersuchungen LIPPS¹⁸ an Estern des δ -Azetobutylalkohols weniger wahrscheinlich.

Dekandiol-1, 5.

Wie schon eingangs erwähnt, konnten wir weder mit Aluminiumamalgam noch mit Natriumamalgam in wässrig alkoholischer Lösung eine Reduktion des Dekanol-1-on-5 durchführen. Es wurde stets unverändertes Ketol zurückerhalten, wie aus dem Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial hervorging. Der Befund ist deshalb merkwürdig, weil δ -Azetobutylalkohol in wässriger Lösung mit Natriumamalgam glatt zum entsprechenden Glykol reduziert werden kann¹⁹.

¹⁷ Vgl. N. A. MILAS, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) S. 493.

¹⁸ A. LIPP, Liebigs Ann. Chem. **289** (1896) S. 193.

¹⁹ A. LIPP, Ber. dtsch. chem. Ges. **18** (1885) S. 3282.

Zur Darstellung des Dekandiol-1, 5 reduzierten wir das Dekanol-1-on-5 mit Natrium und Alkohol wie folgt:

15 g Dekanol-1-on-5 wurden in 350 cm³ 96 % igem Alkohol gelöst und innerhalb 5 Minuten 35 g Natrium in kleinen Stücken durch einen Anschützaufsatz zugegeben, an dem seitlich ein Rückflußkühler befestigt war. Zum Lösen der letzten Reste Natrium wurde noch schwach erwärmt, dann 200 cm³ Wasser zugegeben und mit Fraktionieraufsatz am absteigenden Kühler der Alkohol abdestilliert, bis das Thermometer 99° zeigte. Es waren so 370 cm³ übergegangen. Die im Kolben über der Lauge zurückgebliebene Ölschicht wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet, sodann der Äther im Vakuum entfernt, wobei teilweise Kristallisation einsetzte, und einer Destillation bei 10 mm Druck unterzogen.

Vorlauf: bis 157·5° 0·8 g

Hauptmenge: 157·5—163° 8·45 g

Nachlauf: 163—218° 5·45 g

Die Hauptmenge (8·45 g, das sind 55 % der Theorie) war in Eis langsam zum Erstarren zu bringen. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in absolutem Äther gelöst und nun soviel Petroläther (Sdp. bis 40°) zugefügt, daß in einer Eis-Kochsalz-kältemischung gerade noch keine ölige Abscheidung stattfand. Nach einer Stunde wurden die kugeligen Kristalldrüsen abgesaugt. Smp. 23—24°. Bei nochmaligem Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr. In kristallisiertem Zustand stellt das Dekandiol-1-5 ein weißes Pulver dar, geschmolzen ist es ein hochviskoses glyzerinartiges Öl. Beim Verreiben mit Dekanol-1-on-5 (Smp. 24·5—25·3°) gibt das Dekandiol-1, 5 (Smp. 23—24°) bei Zimmertemperatur (15°) sofort ein Öl.

0·1398 g Substanz gaben 0·3545 g CO₂ und 0·1591 g H₂O.

0·1497 g „ „ 0·3781 g CO₂ „ 0·1707 g H₂O.

Ber. für C₁₀H₂₂O₂: C 68·90 %, H 12·73 %.

Gef.: C 69·16 %, H 12·74 %; C 68·88 %, H 12·76 %.

0·1037 g Substanz ergaben nach ZEREWITINOFF in der mit N₂ gefüllten Apparatur 25·1 cm³ Methan (0°, 760 mm).

Ber.: 26·7 cm³.

Gef.: 25·1 cm³; entsprechend 1·88 Hydroxyl für die Verbindung C₁₀H₂₂O₂.

0·0924 g Substanz ergaben wie oben 23·0 cm³ Methan (0°, 760 mm).

Ber.: 23·8 cm³.

Gef.: 23·0 cm³; entsprechend 1·94 Hydroxyl für die Verbindung C₁₀H₂₂O₂.

Bei einem zweiten Reduktionsversuch konnte ich aus 20 g Ketonalkohol nur 8'6 g Glykol erhalten (43 % der Theorie). Das ganz reine Glykol siedet von 155'5—157° bei 11 mm Druck.

Hydrierung des Anhydrodekanol-1-on-5 zum 1, 5-Oxidodekan.

Der zur Hydrierung verwendete Katalysator wurde nach dem von F. SIGMUND²⁰ angegebenen und modifizierten Verfahren nach WILLSTÄTTER, LÖW und WILLSTÄTTER, WALDSCHMIDT-LEITZ dargestellt.

Die Hydrierung wurde wie folgt durchgeführt: Zuerst wurden 1'35 g Platinmohr in die mit Luft gefüllte, 250 cm³ fassende Schüttelbirne gebracht, hierauf 9'9 g Anhydrodekanol-1-on-5 (Sdp. 199—202°) in 75 cm³ absolutem Äther nachgegossen, dann die Apparatur durch dreimaliges Evakuieren und Nachströmenlassen von reinem, durch Ätzkalilösung, verdünnte Kaliumpermanganatlösung, konzentrierte Schwefelsäure und schließlich durch CaCl₂ gereinigtem bzw. getrocknetem Wasserstoff gefüllt und geschüttelt. Nach 7 Stunden waren 1820 cm³ Wasserstoff von 27° und 722 mm Druck (der Wasserdampfdruck ist schon abgezogen) verbraucht, das ist um etwa 10 % mehr, als bei diesen Umständen für die Überführung von C₁₀H₁₈O in C₁₀H₂₀O notwendig ist (Sollverbrauch bei 27° und 722 mm Druck: 1660 cm³). Trotzdem die Wasserstoffaufnahme wohl sehr verlangsamt, doch nicht beendet war, wurde unterbrochen.

Nachdem durch Evakuieren und Nachströmenlassen von Stickstoff der Wasserstoff aus der Birne entfernt war, wurde vom Platin abgegossen, noch mit etwas absolutem Äther nachgewaschen, dieser im Vakuum entfernt und dann destilliert (10 mm Druck).

Erster Tropfen: 74'5°

Hauptmenge: 74'5—80° 6'7 g

Nachlauf: 80—115° 2'55 g

Das bei der Hydrierung erhaltene Produkt wurde durch wiederholte fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck von hochsiedenden Körpern befreit und dabei 7'56 g vom Sdp. 198'5—200'5° bei 747 mm Druck erhalten.

²⁰ F. SIGMUND, Mh. Chem. 49 (1928) S. 271.

0'1365 g Substanz gaben 0'3840 g CO₂ und 0'1578 g H₂O.

0'1295 g " " 0'3643 g CO₂ " 0'1490 g H₂O.

Ber. für C₁₀H₂₀O: C 76'84 %, H 12'91 %.

Gef.: C 76'72 %, H 12'93 %; C 76'72 %, H 12'88 %.

Das 1, 5-Oxidodekan ist ein leichtbewegliches, farbloses Öl, dessen Geruch sich nur schwer von dem Oxydgemisch, das aus Dekandiol-1-10 erhalten wurde, unterscheiden läßt. Dagegen ist der Geruch von dem des Produktes vor der Hydrierung deutlich verschieden.

Dieses 1, 5-Oxidodekan, dessen Konstitution aus seiner Synthese eindeutig hervorgeht, haben wir nun auf einem Wege, der bereits in einer früheren Arbeit²¹ beschrieben ist, über das Dibromid und Dinitril in die entsprechende Dikarbonsäure übergeführt.

1, 5-Dibrom-n-dekan²² aus 1, 5-Oxidodekan.

Zuerst überzeugten wir uns, daß das angewandte 1, 5-Oxidodekan (Sdp. 198'5—200'5°) frei von ungesättigten Körpern war. Es wurde zu 0'104 g Oxyd, 0'04 cm³ einer Lösung von 0'253 g Brom in 10 cm³ Chloroform zugegeben. Die gelbe Farbe des Broms blieb 10 Minuten bei 0° unverändert.

Die Überführung des Oxyds in das Dibromid erfolgte nach derselben Arbeitsvorschrift, die wir Mh. Chem. **53/54** (1929) S. 583 ausführlich wiedergegeben haben.

Wir erhielten so aus 6'2 g Oxyd 9'9 g vom Sp. 10 mm 150—151'5°, entsprechend 83 % der Theorie. Farbloses, wasserklares, schwach riechendes Öl.

0'1231 g Substanz gaben 0'1548 g AgBr.

0'1497 g " " 0'1873 g AgBr.

Ber. für C₁₀H₂₀Br₂: 53'28 % Br.

Gef.: 53'51 % Br, 53'24 % Br.

α-n-Amylpimelinsäuredinitril aus 1, 5-Dibrom-n-dekan.

Zur Lösung von 20 g KCN p. a. Merck in 30 cm³ Wasser wurden 9'6 g Dibromdekan (Spd. 150—151'5°) und 60 cm³ Alkohol zugefügt und 14 Stunden unter Rückfluß stark gekocht. Von der dunkelbraunen Lösung wurden nun mit Fraktionieraufsatz 60 cm³ abdestilliert, wobei die Temperatur nicht über 90° stieg. Der er-

²¹ A. FRANKE und A. KROUPA, Mh. Chem. **56** (1930) S. 347.

²² Der unter diesem Namen in früheren Arbeiten [Mh. Chem. **53/54** (1929) S. 583 und Mh. Chem. **56** (1930) S. 349] beschriebene Körper ist ebenso wie das in Mh. Chem. **56** (1930) S. 347 bzw. 353 beschriebene sogenannte 1, 5-Dibromodekan ein Gemisch und enthält beträchtliche Anteile 1, 4-Dibromid.

kaltete Rückstand wurde mit 100 cm^3 Wasser verdünnt, das als obere Schicht befindliche Öl in Äther aufgenommen, die wässrige Lösung noch zweimal nachgeäthert, die Ätherlösungen vereinigt und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nachdem der Äther im Vakuum entfernt war, wurde der Rückstand bei 9.5 mm destilliert.

Vorlauf: 120—185 1.0 g

Hauptmenge: 185—197 4.4 g

Im Kolben blieb wenig schwarze, harzige Masse zurück. Bei nochmaliger Destillation ging der Vorlauf unter 9 mm Druck fast vollständig unter 150° , die Hauptmenge von 187— 193° bei 9 mm Druck über 4.05 g , das ist 66% der Theorie. Farbloses, schwach riechendes Öl von bitterem Geschmack. Der unbedeutende Rückstand erstarrte.

α -n-Amylpimelinsäure aus ihrem Dinitril.

4.05 g α -n-Amylpimelinsäuredinitril (Sdp. 187— 193° bei 9 mm Druck) wurden unter Rückfluß mit der Lösung von 10 g Ätzkali in einem Gemisch von 20 cm^3 Wasser und 20 cm^3 Alkohol 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Schon nach einstündigem Kochen waren die beiden Schichten, die sich gebildet hatten, verschwunden. Darauf wurde soviel Lösungsmittel abdestilliert, daß eine mindestens 30%ige Lauge entstand, und die Verseifung durch weiteres Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt. Dieses Einengen ist deshalb notwendig, weil die vollständige Verseifung des Nitrils erst mit höher konzentrierter Lauge in absehbarer Zeit zu erreichen ist. Das Ende der Verseifung erkennt man am Aufhören der NH_3 -Entwicklung (bei 30%iger Lauge nach zirka 12 Stunden!). Es wurde mit Salzsäure kongosauer gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende dicke Öl wurde in ein Sublimierrohr gebracht und im Hochvakuum destilliert. Bei 185— 195° Badtemperatur ging fast die ganze Substanz über. Die zweite Kugel des Sublimierrohres war auf 110° erwärmt, so daß sich in der dritten Kugel ein leicht beweglicher Vorlauf kondensierte (ungefähr 0.3 g). Die Hauptmenge (3.57 g) ist ein farbloses, sehr zähes Öl, das ebenso wie die von uns zu Vergleichszwecken synthetisierte α -Amylpimelinsäure²³ nicht zur Kristallisation zu bringen war.

²³ Wir haben die Absicht, über die Synthese dieser und anderer Vergleichssubstanzen, die wir zur Untersuchung der Oxyde benötigten, in einer später

Äquivalentgewicht: 0'1261 *g* Substanz verbrauchten 11'00 *cm*³ 0'1 *n*-Lauge.

" 0'1408 " " 12'31 *cm*³ 0'1 *n*-Lauge.

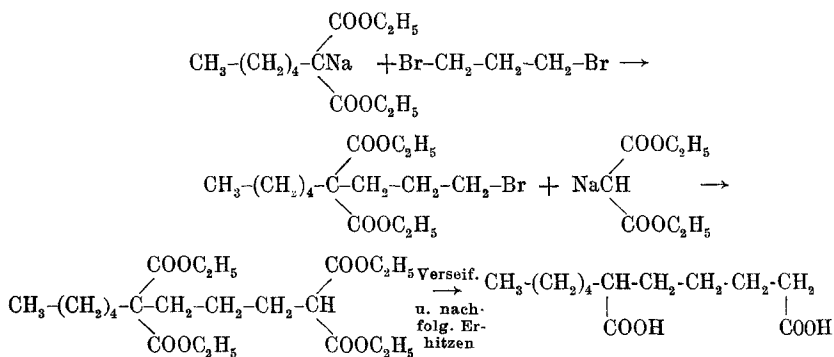
Ber. für die α -*n*-Amylpimelinsäure: Äquivalentgewicht 115'1.

Gef.: Äquivalentgewicht 114'6, 114'3.

Überführung der α -*n*-Amylpimelinsäure in ihr Diamid.

2'70 *g* α -*n*-Amylpimelinsäure wurden in 30 *cm*³ Thionylchlorid („Merck“) gelöst und 45 Minuten unter Rückfluß im Ölbad auf 100—110° erhitzt, dann bei einer Badtemperatur von 130° die Hauptmenge des Thionylchlorids abdestilliert, der letzte Rest durch 15 Minuten langes Erhitzen im Vakuum auf 60° entfernt. Das zurückgebliebene Dikarbonsäuredichlorid wurde in 200 *cm*³ absolutem Äther gelöst und bis zur Sättigung unter Feuchtigkeitsausschluß über CaO und KOH getrockneter Ammoniak unter Eiskühlung eingeleitet. Es begann sofort die Abscheidung von Ammonchlorid und α -*n*-Amylpimelinsäurediamid, die beide in Äther schwer löslich sind. Um ein Verstopfen des Einleitungsrohres zu vermeiden, empfiehlt es sich, das Rohr in Quecksilber eintauchen zu lassen, das sich in einer kleinen Ausbuchtung am Grunde des Reaktionsgefäßes befindet. Als die Ätherlösung nach 2 Stunden mit Ammoniak gesättigt war, wurde noch 12 Stunden stehen gelassen, dann der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 70 *cm*³ siedendem Wasser umkristallisiert, wobei 2'05 *g* von Ammonchlorid befreites Diamid vom Smp. 150 bis 160° erhalten wurden. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus 50 *cm*³ Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen konzentriertem Ammoniak²⁴ erhielten wir 1'70 *g* vom Smp. 160'5° (Sintern: 157°).

erscheinenden Arbeit ausführlich zu berichten und beschränken uns daher an dieser Stelle auf die Andeutung des Weges durch die Formelbilder:



²⁴ Um nicht oder nur teilweise amidierte Säure, die den Schmelzpunkt stark herabsetzt, zu entfernen.

Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhöhte sich der Schmelzpunkt nur mehr wenig und stimmte nunmehr genau mit dem des Amylpimelinsäureamids überein. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

A) Diamid aus 1,5-Oxido- Mischschmelzpunkt
 dekan (dreimal umkristall.) aus A) und B):
 Sint.: 160°, Smp.: 161'5° Sint.: 159'5°, Smp.: 161'5°

B) Synthetisches Prod.
 Sint.: 159'5°, Smp.: 161'5°.

Auch in den sonstigen Eigenschaften konnte kein Unterschied festgestellt werden.

Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen konnte nur eine weitere Menge von Amylpimelinsäurediamid gewonnen werden. Für das Vorhandensein von isomeren Diamiden ergab sich trotz sorgfältiger Untersuchung kein Anhaltspunkt. Im Ganzen konnten 1'8 g reines α -Amylpimelinsäurediamid erhalten werden.

Daß bei Überführung von Oxyden auf dem von uns benützten Wege in die um 2 C-Atome reicheren Dikarbonsäuren nur die dem Oxyd entsprechenden Dikarbonsäuren gebildet werden und irgend eine das Ergebnis fälschende Umlagerung nicht eintritt, war ja von vornherein zu erwarten, doch erschien uns die Kontrolle an einem Oxyd, dessen Konstitution aus seiner Synthese eindeutig hervorgeht, nicht überflüssig.

Oxyddarstellung aus Dekandiol-1, 5 mit verdünnter H_2SO_4 .

10'0 g reines Dekandiol-1, 5 (Sdp. 155'5—157 bei 11 mm Druck) wurde unter Rückflußkühlung 30 Minuten mit 200 cm³ 10 % iger Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Dabei trat der dem 1, 5-Oxido-dekan charakteristische Geruch auf. Deshalb wurden am absteigenden Kühler 15 cm³ Wasser abdestilliert, wobei aber nur ungefähr 0'05 cm³ Öl mit übergegangen waren. Wir wollten nun durch abwechselndes halbstündiges Kochen und folgendes Abdestillieren die Konzentration der Schwefelsäure bestimmen, bei der die Oxydbildung mit annehmbarer Geschwindigkeit verläuft.

30 Minuten . . .	27 cm ³ . . .	davon etwa 0'05 cm ³ Öl
30 „ . . .	32 „ . . . „ „	0'1 „ „
30 „ . . .	26 „ . . . „ „	0'2 „ „
30 „ . . .	12 „ . . . „ „	0'2 „ „

Nun wurde zu der im Kolben mit dem unveränderten Glykol befindlichen etwa 23 % igen Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 und 68 g Wasser) das erkaltete Gemisch von 25 g H_2SO_4 und 37 cm³ Wasser

zugegeben, wodurch eine 30%ige Schwefelsäure erhalten wurde. Mit dieser wurde jetzt am absteigenden Kühler gekocht und dieselbe Menge Wasser, die dabei überdestillierte, durch einen Tropftrichter zufließen gelassen, so daß die Konzentration der Schwefelsäure konstant blieb. Als so 1000 cm^3 Destillat erhalten worden waren, führte das übergehende Wasser fast keine Öltröpfchen mehr mit sich und auch das Glykol, das sich über der Schwefelsäure befand, war nahezu ganz verschwunden. Es wurde unterbrochen, das Destillat mit Kochsalz gesättigt, das Öl in Äther aufgenommen, nachgeäthert, zusammen mit CaCl_2 getrocknet, von der nachher filtrierten Lösung der Äther im Vakuum entfernt und der Rückstand bei 11.5 mm Druck destilliert. Dabei ging die Hauptmenge (6.8 g) zwischen 78° und 115° über. Im Kolben blieben 1.8 g eines viskosen Öles²⁵ zurück, das bei neuerlicher Behandlung mit 30%iger Schwefelsäure eine weitere Menge leichter flüchtiger Substanzen (Siedepunkt bis 115°) ergab, die mit den zuerst erhaltenen vereinigt wurden. Das so erhaltene Gemisch vom Siedeintervall $78\text{—}115^\circ$ (11 mm) konnte durch wiederholte fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck und im Vakuum weitgehend in zwei Bestandteile zerlegt werden. Der eine davon erwies sich als Oxidodekan und konnte durch Destillation der zwischen $198\text{—}205^\circ$ siedenden Fraktion über Na im Vakuum rein erhalten werden. Die Menge war allerdings gering: 0.8 g von Sp. $10\text{ mm } 73.7\text{—}74^\circ$.

Der zweite Bestandteil des Gemisches, der in weitaus größerer Menge (7.2 g) gebildet worden war, siedet unter Atmosphärendruck zwischen 228 und 231° . Nach Siedepunkt, Bromaddition und Bestimmung des aktiven Wasserstoffs liegt der ungesättigte Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ vor.

0.3665 g Substanz verbrauchten bei der Titration bei 0° 24.2 cm^3 einer Lösung von 1.5815 g Brom in 100 cm^3 Chloroformlösung.

0.2087 g Substanz verbrauchten bei 0° 15.5 cm^3 von derselben Lösung.

Gef.: 1.02 Doppelbindungen für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

1.15 " " $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

0.2510 g Substanz gaben nach ZEREWITINOFF in der mit Stickstoff gefüllten Apparatur 37.06 cm^3 Methan (0° , 760 mm).

0.1885 g Substanz gaben in der mit Stickstoff gefüllten Apparatur 29.18 cm^3 Methan (0° , 760 mm).

Daraus gefunden: 1.03 Hydroxyl für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

1.08 " " " " $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$.

²⁵ Das Öl bestand hauptsächlich aus unverändertem Dekandiol, das im Wasserdampfstrom etwas flüchtig ist.

Wird dieser Alkohol mit etwa 57%iger Schwefelsäure bei 133° im Wasserdampfstrom behandelt, so liefert er in etwa 40%iger Ausbeute Oxidodekan. Wir haben dieses sekundär aus dem ungesättigten Alkohol entstandene Oxyd nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um ein Gemisch, ähnlich dem aus 1,10-Dekandiol unter gleichen Bedingungen gebildeten Oxyd.

Uns interessierte vor allem das direkt aus 1,5-Dekandiol durch Einwirkung von höchstens 30%iger Schwefelsäure gebildete Oxyd. Wir haben daher aus diesem Oxyd die entsprechende, um 2 C-Atome reichere Dikarbonsäure hergestellt und diese bzw. ihr Amid mit synthetischem Material verglichen.

Untersuchung des mit 30%iger H_2SO_4 erhaltenen Oxidodekans.

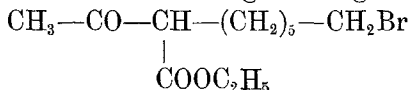
Das Oxyd (0'8g) wurde zunächst mit rauchender Bromwasserstoffsäure in das Dibromid umgewandelt. Wir folgten dabei der schon S. 422 mitgeteilten Arbeitsvorschrift, doch wurde wegen der geringen Menge von einer Destillation abgesehen. Das erhaltene rohe Dibromid (1'4g) wurde wie früher (S.422) in das Nitril (0'6g) und dieses in die Dikarbonsäure übergeführt (0'27g). Das aus dieser erhaltene Diamid (0'12g) zeigte zunächst den Fp. 154—156° und erst durch wiederholtes, verlustreiches Umkristallisieren gelang es, den Fp. auf 159'5° zu erhöhen. Das Amid, das demnach noch immer nicht ganz rein war, zeigte in Löslichkeit und Kristallform keinen Unterschied gegenüber dem synthetischen α -Amylpimelinsäurediamid (Fp. 161'5°).

Der Mischschmelzpunkt mit diesem lag bei 160'5°.

Als Ergebnis dieser Untersuchung ist festzustellen, daß das untersuchte Oxyd mindestens zum überwiegenden Teil aus 1, 5-Oxyd bestand. Größere Beimengungen von 1, 4-Oxyd sind deshalb ausgeschlossen, weil das diesem entsprechende α -Hexyladipinsäurediamid weitaus schwerer löslich ist als das α -Amylpimelinsäurediamid und daher aus Gemischen beider Körper leicht rein isoliert werden kann. Eine geringe Beimengung könnte schon vorhanden gewesen sein. Die Schwierigkeit, das α -Amylpimelinsäurediamid ganz rein zu erhalten, macht dies sogar wahrscheinlich.

Darstellung des Ketonalkohols
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Die zur Darstellung von Dekanol-1-on-5 bzw. dessen Anhydrid geeignete Arbeitsweise, von Trimethylenbromid und Kaproylessigester ausgehend, ließ sich nicht auf die ähnliche Kondensation von Hexamethylenbromid mit Azetessigester übertragen. Es konnte bloß ein gut kristallisierter Körper, der aus den hochsiedenden Fraktionen teilweise ausfiel, isoliert werden, der als Diketon $\text{CH}_3\text{—CO—(CH}_2)_8\text{—CO—CH}_3$ aufzufassen war. Ähnliche Beobachtungen hat J. v. BRAUN²⁶ bei der Einwirkung von Azetessigester auf Heptamethylenbromid gemacht. Es war demnach fraglich, ob sich zu beträchtlichen Mengen das gewünschte Zwischenprodukt



gebildet hatte. Auch mußte das aus diesem Körper durch Verseifung entstehende Bromketon $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—(CH}_2)_6\text{—CH}_2\text{Br}$ durchaus nicht die leichte Ersetzbarkeit des Broms gegen Hydroxyl zeigen, wie dies den γ - und δ -Bromketonen eigen ist, die schon beim Aufkochen mit Wasser zu den entsprechenden Ketonalkoholen hydrolysiert werden.

Deshalb wurde im folgenden ein übersichtlicherer, eindeutiger Weg eingeschlagen.

6-Brom-n-Hexanol-1-Benzoesäureester²⁷.

27·6 g Natriumbenzoat (5 Stunden bei 120—125° getrocknet) wurden mit 70 g Hexamethylenbromid²⁸ (Sdp.: 104·5—105·5 bei 9 mm Druck) unter ständigem Turbinieren unter Quecksilberverschluß im Ölbad 9 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit war das anfangs breiige Gemisch dünnflüssiger und gelb geworden. Nach dem Erkalten wurde Wasser und Äther zugefügt, das Natriumbromid in Lösung gebracht und, da keine gute Schichtenbildung zu bemerken war, vom Schmutz abgesaugt, dann die Ätherschicht abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet und der Äther abdestilliert. Der nach Abdampfen des Äthers verbleibende

²⁶ J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) S. 1791.

²⁷ Zur Methode vgl. J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **46** (1913) S. 1782.

²⁸ Dieses wurde durch Reduktion von Adipinsäuredimethylester und Behandlung des so erhaltenen Hexandiols mit HBr nach der von MÜLLER und SAUERWALD [Mh. Chem. **48** (1927) S. 523 und 524] mitgeteilten Vorschrift dargestellt.

Rückstand enthält Hexamethylenbromid, den gewünschten gebromten Benzoessäureester und Hexamethylenglykoldibenzoat. Dieses Gemisch konnte durch Ausfraktionieren im Vakuum (9 mm) in seine Komponenten zerlegt werden. Wir erhielten so 25.5 g 6-Brom-n-hexanol-1-benzoessäureester vom Sp. 187°—190° (9 mm). Der Körper ist ein farbloses, mittelschwer bewegliches, praktisch geruchloses Öl.

0.2060 g Substanz gaben 0.1381 g AgBr (LIEBIG).

0.1518 g " " 0.1026 g AgBr "

Ber. für die Verbindung $C_{18}H_{17}O_2Br$: Br 28.04 %.

Gef.: Br 28.53 %, Br 28.76 %.

Bei einem zweiten Versuch, den wir nach der gleichen Vorschrift durchführten, erhielten wir eine Ausbeute von 54 % d. Th.

Das bei der Reaktion im Überschuß angewandte Hexamethylenbromid wird beim Ausfraktionieren des Reaktionsgemisches unverändert zurückgehalten.

Hexamethylenglykodibenzoat.

Die Destillationsrückstände von der Herstellung des gebromten Benzoessäureesters, die kristallisiert waren, wurden im Hochvakuum aus einem großen Sublimierrohr bei einer Badtemperatur von 200° destilliert. So konnte die zuvor schwarze Masse farblos und gut kristallisiert erhalten werden. Die Substanz wurde nun auf Ton abgepreßt und die so erhaltenen 13.9 g zweimal aus einem Alkoholwassergemisch umkristallisiert. Wir erhielten so 10 g vom Smp. 55.5—56° (Sint.: 55°). Durch weiteres Umkristallisieren änderte sich der Schmelzpunkt nicht mehr.

Verseifung: zirka 2.5 g Dibenzoat wurden mit 50 cm³ einer etwa 1/2 n-alkoholischen Kalilauge 2 1/2 Stunden gekocht und der Überschuß der Lauge zurücktitriert (Phenolphthalein).

2.6420 g Substanz verbrauchten 16.22 cm³ n/1 Lauge.

2.6464 g " " 16.25 cm³ n/1 Lauge.

Ber. für $C_6H_{12}O_2(C_6H_5CO)_2$ 64.45 % Benzoyl.

Gef.: 64.47, 64.49 % Benzoyl.

Nonanol-1-on-8.

2.07 g Natrium wurden in 45 cm³ absolutem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten langsam zu 11.7 g Azetessigester (Sdp. 63—64° bei 9 mm Druck) gefügt, dann 23.85 g 6-Brom-n-Hexanol-1-Benzoesäureester zugegeben und 2 1/2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Am Beginn des Kochens trat sofort Natriumbromidabscheidung ein. Die gegen Phenol-

phtalein neutrale Lösung wurde nach dem Erkalten vom Natriumbromid abgesaugt (nach dem Trocknen 6g), der Alkohol am siedenden Wasserbad abdestilliert, wobei sich noch etwas NaBr abschied. Ohne dies zu entfernen, wurde durch Kochen mit 50 cm³ verdünnter Salzsäure (Konzentration: 60 cm³ Wasser + 10 cm³ konz. Salzsäure) verseift. Nach 26 Stunden waren über drei Viertel der möglichen Kohlensäuremenge entwickelt. Es wurde erkalten gelassen und das kaum verfärbte Öl nach Sättigung der wässerigen Schicht mit Kaliumkarbonat abgetrennt, nochmals mit einer konzentrierten Kaliumkarbonatlösung gut durchgeschüttelt, das Öl neuerdings abgetrennt, beide Kaliumkarbonatlösungen gemeinsam zweimal ausgeäthert und die Ätherauszüge mit der Hauptmenge vereinigt. Nach dem Ansäuern der Kaliumkarbonatlösung mit verdünnter Salzsäure ließen sich auch bei wiederholtem Ausäthern nur 2·5 g noch unreine Benzoesäure gewinnen. Es war also bei der sauren Verseifung in der Hauptsache nur die Hydrolyse der —COOC₂H₅-Gruppe und nachträgliche Dekarboxylierung der freien β-Ketonsäure eingetreten, weshalb durch eine folgende alkalische Verseifung auch der Benzoesäurerest abgespalten werden sollte. Die Substanz wurde am siedenden Wasserbad vom Äther befreit und mit einer Lösung von 8·5 g Ätzkali in 40 cm³ Wasser mit 40 cm³ Alkohol 1½ Stunden am siedenden Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten wurde, um die Substanz zu schonen, Kohlensäure eingeleitet, bis Abscheidung von Kaliumbikarbonat eintrat, und dann mit Fraktionieraufsatz der Alkohol abdestilliert, bis das Thermometer 98° zeigte. So waren 45 cm³ abdestilliert. Auch nach dem Erkalten trat keine Schichtbildung ein. Da eine Sättigung mit Kaliumkarbonat wegen des dabei reichlich ausfallenden Kaliumbenzoates nicht zweckmäßig schien, wurde nur soviel zugegeben (10g), daß noch eine klare homogene Lösung entstand, und im Apparat nach SCHACHERL extrahiert, bis nichts mehr in den Äther ging, was nach 4 Stunden erreicht war. Die Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther im Vakuum entfernt, wobei reichliche Kristallisation zu bemerken war, und der Rückstand bei 9·5 mm Druck destilliert:

Erster Tropfen: 135°

Fraktion I: 135—140° 1·8 g

Fraktion II: 140—144° 7·6 g

Fraktion III: 144—180° 0·3 g

Rückstand etwa 0·5 g

Die Fraktion II, die zur Hauptmenge bei 142° übergegangen war, erstarrte bei Zimmertemperatur; Smp. 21·5—23°. 7·6 g ist 53 % der Theorie. Aber auch der Vorlauf (Fraktion I), dessen Smp. bei 15° lag, bestand in der Hauptsache aus derselben Substanz. Beim Umkristallisieren bei —15° aus einem Gemisch von Petroläther (Sdp. bis 40°) und absolutem Äther hatte sich der Schmelzpunkt der Fraktion II nur wenig geändert; Smp. 23—23·5°. Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen leichtsiedenden Petroläther; stark bitterer Geschmack; hygroskopisch.

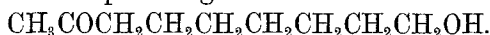
0·2193 g Substanz gaben 0·5471 g CO₂, 0·2240 g H₂O.

0·1694 g " " 0·4223 g CO₂, 0·1732 g H₂O.

Ber. für C₉H₁₈O₂: C 68·29 %, H 11·47 %.

Gef.: C 68·04 %, H 11·43 %; C 67·99 %, H 11·44 %.

Wasserabspaltung aus dem Ketonalkohol



5·3 g Ketonalkohol wurden bei 12 mm Druck 2 Stunden unter Zusatz von 0·1 cm³ 83 % iger Phosphorsäure in einem kleinen Claisenkolben mit französischem Fraktionieraufsatz (10 cm) zum Sieden erhitzt. Dazu bedurfte es anfangs einer Badtemperatur von 180°; nach den 2 Stunden war, obwohl sich das Reaktionsprodukt gar nicht verfärbt hatte, eine Temperatur von 220° zu gering, um ein Sieden zu bewirken. Inzwischen war nur die Spur eines stark riechenden Öles (etwa 0·05 cm³) und etwa 0·1 cm³ Wasser übergegangen, das durch Kühlung mit fester Kohlensäure zurückgehalten wurde. Es wurde nun versucht, den im Kolben zurückgebliebenen, deutlich viskoserem Rückstand im Vakuum bei 10 mm Druck zu destillieren. Es waren aber nur 1·1 g zwischen 139° und 142° überzutreiben. Dann fiel trotz Erhöhung der Badtemperatur auf 265° die Innentemperatur bei 142° zurück. Die Fraktion von 139° bis 142° erwies sich nach Siedepunkt und Eigenschaften als unveränderter Ketonalkohol.

Bei der folgenden Hochvakuumdestillation war noch 1 g bei 215—220° überzutreiben. Es war ein farbloses, sehr dickes Öl. Der bedeutende Rückstand (über 3 g), der nicht mehr überzutreiben war, erstarrte nach dem Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen, amorphen, harten Masse.

Um uns zu überzeugen, daß Dekanol-1-on-5 unter denselben Bedingungen glatt in den sechsgliedrigeren ungesättigten inneren Äther übergeht, wurden 5·8 g von dieser Substanz mit 0·1 cm³

83% iger Phosphorsäure in derselben Apparatur im Vakuum erhitzt. Bei 130—140° Badtemperatur destillierte alles zwischen 70° und 75° bei 12 mm Druck über. Im Destillat waren unter dem markant riechenden Öl Wassertropfen zu bemerken.

Zusammenfassung: Aus Nonanol-1-on-8 in Analogie zur Darstellung des 1, 5-Oxidodecen aus Dekanol-1-on-5 durch geringe Mengen von Phosphorsäure unter Wasserabspaltung einen neungliederigen ungesättigten inneren Äther darzustellen, gelang nicht. Es konnten nur hochmolekulare Körper ungewisser Konstitution erhalten werden. Die Bildung solcher läßt sich wohl in vielen Fällen durch Anwendung des ZIEGLER^{SCHE}N Verdünnungsprinzips²⁹ vermeiden. Doch scheint dies im vorliegenden Falle präparativ schwer durchführbar.

²⁹ K. ZIEGLER, H. EBERLE u. H. OHLINGER, Liebigs Ann. Chem. **504** (1933) S. 94.