

auszuges isoliert wurde. Auch hier erfolgte die Umwandlung in das dunkelbraune Polymere nach mehreren Stdн.

Offenbar dasselbe hochschmelzende, dunkelbraune Produkt entsteht auch, wenn man den währ.-acetonischen Oxydationsansatz des *m*-Dimethylamino-phenols 6–8 Stdн. stehenläßt.

Aus einem anderen Ansatz wurden nach 20 Min. bei 25° nur 420 mg (28 % d. Th.) 2-Dimethylamino-benzochinon-(1.4) (XVII) und 480 mg dunkelbraunes Pulver isoliert. Es gelang in diesem Fall nicht, jenen dritten, violetten Stoff vom Schmp. 168–172° zu isolieren (den 120 mg entsprechend), der eine Zwischenstufe bei der Bildung des braunen Polymeren zu sein scheint.

WALTER HÜCKEL und OTTRAUD FECHTIG

## Die Bestimmung von $\Delta^{1.9}$ - und $\Delta^{9.10}$ -Octalin nebeneinander

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 24. November 1958)

Die UV-Absorption der Jodkomplexe von Cycloolefinen wird gemessen und nach der von LONG und NEUZIL für Olefine entwickelten Methode zur Analyse von  $\Delta^{1.9}$ - und  $\Delta^{9.10}$ -Octalingemischen verwendet.

Im Zusammenhang mit dem Studium der Solvolyse von Toluolsulfonsäureestern der  $\alpha$ -Decalole erwies es sich als notwendig,  $\Delta^{1.9}$ - und  $\Delta^{9.10}$ -Octalin nebeneinander genauer zu bestimmen, als dies früher<sup>1)</sup> geschehen war. In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>2)</sup>, welche sich mit der Reindarstellung von  $\Delta^{9.10}$ -Octalin befaßt, sind nur *Ungefähr*-Werte angegeben, aus denen immerhin so viel hervorgeht, daß aus  $\beta$ -Decalol durch Abspaltung mit sauren Mitteln kein auch nur einigermaßen reines  $\Delta^{9.10}$ -Octalin erhalten werden kann.

Dies Ergebnis war vorauszusehen, da schon lange bekannt ist, daß sich  $\Delta^{1.9}$ -Octalin mit Toluolsulfonsäure weitgehend, aber nicht vollständig in  $\Delta^{9.10}$ -Octalin umlagert<sup>3)</sup>; weil sich beide in ihrer Verbrennungswärme kaum unterscheiden<sup>4)</sup>, ist eine praktisch vollständige Umlagerung auch nicht zu erwarten. Es ist daher eigentlich unverständlich, wie sich so lange die Meinung halten konnte, man könne auf diesem Wege reines  $\Delta^{9.10}$ -Octalin gewinnen<sup>5)</sup>.

Auf die Zusammensetzung von Octalingemischen ist früher<sup>1)</sup> aus den Mengen der daraus erhaltenen Nitrosochloride —  $\Delta^{1.9}$ - farblos, Schmp. 127° bzw. 135°;  $\Delta^{9.10}$ - blau, Schmp. 91°;  $\Delta^{1.2}$ - und  $\Delta^{2.3}$ -Octaline grünlichblau, flüssig — geschlossen worden. Dieses Verfahren kann naturgemäß nur ungefähre Anhaltspunkte geben. Außerdem ist

<sup>1)</sup> a) W. HÜCKEL, R. DANNEEL, A. SCHWARTZ und A. GERCKE, Liebigs Ann. Chem. **474**, 121 [1929]. b) W. HÜCKEL und H. NAAB, Liebigs Ann. Chem. **502**, 136 [1933].

<sup>2)</sup> W. G. DAUBEN, E. C. MARTIN und G. J. FONKEN, J. org. Chemistry **23**, 1205 [1958].  
<sup>3)</sup> l. c.<sup>1b)</sup>, S. 149.    <sup>4)</sup> l. c.<sup>1b)</sup>, S. 141.    <sup>5)</sup> Literaturangaben dazu in<sup>2)</sup>.

es insofern nicht unbedingt zuverlässig, als bei der Darstellung des Nitrosochlorids in der Chlorwasserstoff enthaltenden Mischung von Octalin, Äthynitrit und konz. Salzsäure sekundär eine teilweise Umlagerung der Nitrosochloride des  $\Delta^{1.9.}$ - und  $\Delta^{9.10.}$ -Octalins, die beide tertiar gebundenes Chlor enthalten, über mit ihnen im Gleichgewicht befindliches Octalin + HCl zu befürchten ist. Die Beobachtung, daß  $\Delta^{1.9.}$ -Octalin, freilich unter energischeren Bedingungen, durch Toluolsulfonsäure weitgehend in  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin umgelagert wird<sup>3)</sup>, konnte erneut bestätigt werden. Dabei kann je nach der Reaktionsdauer die Umlagerung verschieden weit fortschreiten. Außerdem wird bei der Isolierung des weißen 1-Nitroso-9-chlor-decalins durch Kristallisation auf die Möglichkeit der Bildung der möglichen stereoisomeren isomeren Formen — es sind deren 4 denkbar, die bei der Dimerisierung paarweise zu insgesamt 16 zusammentreten können — keine Rücksicht auf deren wahrscheinlich recht verschiedene Löslichkeit genommen. In Dichte und Brechungsindex unterscheiden sich die Octaline zwar deutlich, aber doch nicht genügend, um darauf eine Analysenmethode gründen zu können; überdies waren bisher die Konstanten eines vollkommen reinen  $\Delta^{1.9.}$ -Octalins nicht bekannt<sup>3)</sup>. Die neuerdings ausgearbeitete Methode der kinetisch verfolgten Benzopersäuretitration<sup>6)</sup> ist hier nicht anwendbar, weil  $\Delta^{1.9.}$ - wie  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin auch bei  $-10^\circ$  sehr rasch oxydiert werden (Tab. 3) und sich überdies dabei zu wenig in der Geschwindigkeit unterscheiden. Das  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin reagiert gut doppelt so schnell wie das  $\Delta^{1.9.}$ -Octalin, welches viel rascher als die monocyclischen  $\Delta^1$ -Cycloolefine oxydiert wird. Ein Geschwindigkeitsverhältnis  $\sim 2:1$  ist aber für eine kinetische Analyse viel zu klein; sie erfordert ein Verhältnis  $> 10:1$ <sup>6)</sup>.

Die Siedepunkte von  $\Delta^{1.9.}$ - und  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin liegen zwar nahe beieinander ( $189.5 - 193.5^\circ$  für ein etwa 20 % *trans*- $\Delta^{1.2.}$ -enthaltendes Präparat von  $\Delta^{1.9.}, 196.5 - 198^\circ$  für  $\Delta^{9.10.}$ <sup>1b)</sup>), unterscheiden sich aber doch so, daß eine gaschromatographische Analyse möglich sein muß. Auch die IR-Spektren sind genügend verschieden, weil dem  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin wegen seiner hohen Symmetrie charakteristische Banden anderer Octaline<sup>7)</sup> fehlen. Beim  $\Delta^{1.9.}$ -Octalin besitzt, wie von uns festgestellt wurde, der Abfall der C—H-Schwingungsbande bei  $3.5 \mu$  zwei Knicke; stark ausgeprägt ist weiter eine Doppelbindungsbande bei  $6.02 \mu$  und eine starke Doppelbande des IR-Spektrums bei  $12.5 \mu$  in Schwefelkohlenstoff.

Um der Analyse von Octalingemischen einen möglichst hohen Grad von Sicherheit und Genauigkeit zu geben, erschien es uns wünschenswert, die rein physikalischen Methoden durch eine rasch arbeitende chemisch-physikalische zu ergänzen. Dafür schien sich die UltraviolettabSORPTION der Jodkomplexe in gesättigten Kohlenwasserstoffen zu eignen<sup>8)</sup>, eine Methode, die von D. R. LONG und R. W. NEUZIL für Olefine ausgearbeitet worden ist; von Cycloolefinen haben sie nur das Cyclopenten und Cyclohexen untersucht. Dieses Verfahren haben wir nunmehr auf zahlreiche Cycloolefine übertragen. Wie bei den Olefinen hängt die Lage des Absorptions-

<sup>6)</sup> W. HÜCKEL und A. HUBELE, J. prakt. Chem. [4] 7, 1 [1958].

<sup>7)</sup> A. C. COPE, R. J. COTTER und G. R. ROLLER, J. Amer. chem. Soc. 77, 3595 [1955]. Ob das dort untersuchte  $\Delta^{1.9.}$ -Octalin einheitlich gewesen ist, ist aus den unvollständigen experimentellen Angaben nicht zu entnehmen. Das Darstellungsverfahren läßt jedenfalls die Möglichkeit einer Beimengung von  $\Delta^{1.2.}$ -Octalin offen.

<sup>8)</sup> D. R. LONG und R. W. NEUZIL, Analytic. Chem. 27, 1110 [1955].

maximums charakteristisch von der Alkylierung der Doppelbindung ab; die Analogie ist weitgehend:

Typus	$RCH=CHR$	$RRC=CHR$	$RRC=CRR$	$RRC=CH_2$
Olefin, in Isooctan	295—300 $\mu\mu$	317 $\mu\mu$	337 $\mu\mu$	290—295 $\mu\mu$
Cycloolefin in n-Hexan	295—305 $\mu\mu$	320—330 $\mu\mu$	350 $\mu\mu$	307—315 $\mu\mu$
				(semicycl. Doppelbind.)

Die bicyclischen Terpenkohlenwasserstoffe fügen sich nicht ohne weiteres in dieses Bild ein,  $\alpha$ -Pinen, das dem Typus  $RRC=CHR$  angehört, fällt ganz heraus. Camphen und  $\beta$ -Pinen haben ein anderes Maximum als Olefine mit endständiger Methylengruppe  $C=CH_2$ , stimmen aber als Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung untereinander überein.

Charakteristisch ist außer der Lage des Maximums der Absorption auch deren Extinktion  $E^9$ . Diese mitverwertend, haben LONG und NEUZIL eine von ihnen „Molekularabsorption“  $\epsilon'$  genannte Größe durch die Gleichung definiert:

$$\epsilon' = \frac{E}{c_J \cdot c_{KW}}$$

Darin bedeutet  $c_J$  die Jodkonzentration in g/l,  $c_{KW}$  die Olefinkonzentration in Mol/l.  $\epsilon'$  läßt bei Olefinen Zusammenhänge mit der Konstitution erkennen; bei Cycloolefinen konnten solche nicht festgestellt werden.

Zur Analyse von binären Gemischen benötigt man die Testkurven der reinen Kohlenwasserstoffe X und Y. Aus ihnen entnimmt man für die Konzentrationen  $c_X$  bzw.  $c_Y$  die Stärke der Absorptionen einmal bei dem eigenen Maximum,  $E_X$  und  $E_Y$ , das andere Mal bei dem Maximum des anderen Stoffes  $E_{X,Y}$  und  $E_{Y,X}$ . Vom Gemisch bestimmt man die Extinktion für dieselben Wellenlängen:  $A_X$  bei  $\lambda_{max}$  von X,  $A_Y$  bei  $\lambda_{max}$  von Y. Dann berechnen sich die Anteile über die weiter unten definierten Größen  $C_X$  und  $C_Y$  aus den Gleichungen:

$$A_X = \frac{E_X}{c_{J_2} \cdot c_X} \cdot C_X + \frac{E_{Y,X}}{c_{J_2} \cdot c_Y} \cdot C_Y$$

$$A_Y = \frac{E_Y}{c_{J_2} \cdot c_Y} \cdot C_Y + \frac{E_{X,Y}}{c_{J_2} \cdot c_X} \cdot C_X$$

Darin bedeuten:

$c_{J_2}$  Konzentration des Jods in der Testlösung in g/l

$c_X$  Konzentration des Olefins X in der Testlösung in g/l

$C_X = c_{J_2} \times c'_X$ ;  $c'_X$  = gesuchte Konzentration des Olefins X in der gemessenen Lösung des Gemisches und entsprechend  $C_Y$  für Olefin Y

$E_{X,Y}$  Extinktion von X bei  $\lambda_{max}$  von Y

$E_{Y,X}$  Extinktion von Y bei  $\lambda_{max}$  von X.

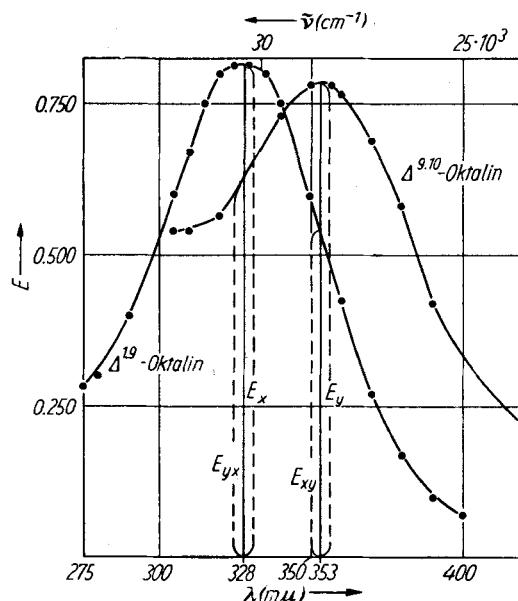
Die Rechnung vereinfacht sich, wenn die Jod-Einwaage stets dieselbe ist, denn dann hebt sich  $c_{J_2}$  als konstant bei der Rechnung heraus. In dieser Arbeit ist stets so vorgefahren worden.

<sup>9)</sup>  $A_c$  = absorbance at  $\lambda_{max}$  bei LONG und NEUZIL<sup>8)</sup>.

Bei der Messung ist die Eigenabsorption der Cycloolefine im Bereich von 200 bis 300 m $\mu$  zu berücksichtigen.

Tab. 1. Absorption der Jodkomplexe im UV-Bereich (Messungen an reinen Stoffen)

	$c_{\text{KW}}$ (Mol/l)	$\lambda_{\text{max}}$ (m $\mu$ )	$E$	$\epsilon'$
<i>Typus RCH=CHR</i>				
Cyclohexen	0.050	296–300 [295] <sup>8)</sup>	0.680	27.2 [29.2] <sup>8)</sup>
$\Delta^2$ -Methylcyclohexen	0.0445	295–300	0.770	36.2
$\Delta^3$ -Methylcyclohexen	0.0515	298–300	0.870	33.2
$\Delta^2$ -Isopropylcyclohexen	0.0458	301–305	0.530	23.2
$\Delta^2$ -Cyclohexylcyclohexen	0.0355	303–307	0.395	22.0
<i>Typus RRC=CHR</i>				
$\Delta^1$ -Methylcyclohexen	0.0519	321–322	0.920	35.5
$\Delta^1$ -Isopropylcyclohexen	0.0438	327–333	0.574	26.3
$\Delta^1$ -Cyclohexylcyclohexen	0.0480	329–333	0.498	20.6
$\Delta^{1,9}$ -Octalin	0.0492	325–331	0.815	33.2
<i>Typus RRC=CRR</i>				
$\Delta^{9,10}$ -Octalin	0.0477	350–357	0.780	32.7
Terpene				
Camphen	0.0572	307–311	0.443	15.5
$\alpha$ -Pinen	0.0460	340–345	0.241	10.9
$\beta$ -Pinen	0.0491	310–315	0.900	36.7



Abbild. 1. Testkurven von  $\Delta^{1,9}$ - und  $\Delta^{9,10}$ -Octalin (Konz. 0.1338 g bzw. 0.1299 g/10 ccm n-Hexan)

#### Arbeitsvorschrift

Lösungen: 0.100 g zweimal sublimiertes Jod in 100 ccm n-Hexan für UV-Messungen.  
Etwa 0.001 Mol Cycloolefin, genau gewogen, mit n-Hexan auf 10 ccm aufgefüllt.

Je 5 ccm beider Lösungen werden miteinander gemischt, was bei den reinen Kohlenwasserstoffen die Testlösungen mit  $c_{J_2}$  und  $c_X$  bzw.  $c_Y$  ergibt. Dann wird sofort in einer 1-cm-Quarzküvette im Bereich von 250 bis 400  $m\mu$  durchgemessen, wobei mit einer Vergleichs-

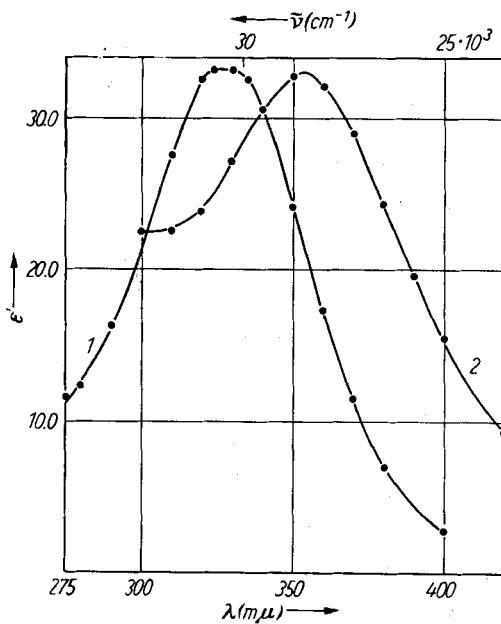


Abbildung 2. Molekularabsorption  $\epsilon'$  der Jodkomplexe von  $\Delta^{1,9}$ - (Kurve 1) und  $\Delta^{9,10}$ -Octalin (Kurve 2).

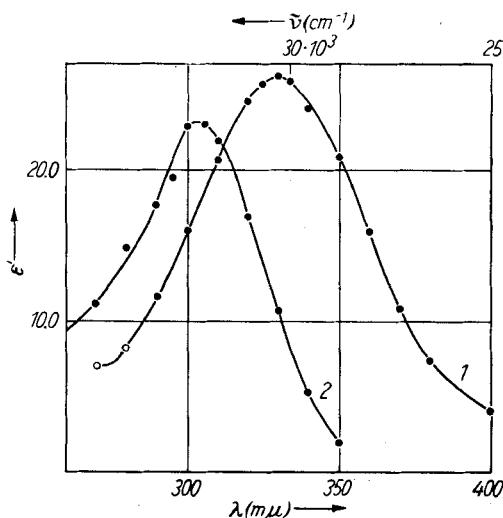


Abbildung 3. Molekularabsorption  $\epsilon'$  der Jodkomplexe von  $\Delta^1$ - (Kurve 1) und  $\Delta^2$ -Isopropylcyclohexen (Kurve 2).

lösung von 5 ccm der Jodlösung + 5 ccm n-Hexan kompensiert wird, welche somit die gleiche Jodkonzentration  $c_{J_2}$  besitzt wie die Testlösung, nämlich stets 0.5 g/l.

Die Messungen wurden mit dem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Carl Zeiss ausgeführt.

Für  $\Delta^{1.9.} (= X)$  und  $\Delta^{9.10.} (= Y)$  Octalin folgt zur Berechnung von Gemischen:

$$A_X \text{ bei } 328 \text{ m}\mu = \frac{0.815}{3.35} \cdot C_X + \frac{0.633}{3.25} \cdot C_Y$$

$$A_Y \text{ bei } 353 \text{ m}\mu = \frac{0.780}{3.25} \cdot C_Y + \frac{0.542}{3.35} \cdot C_X$$

Für  $\Delta^1 (= X)$  und  $\Delta^2 (= Y)$  Isopropylcyclohexen gilt:

$$A_X \text{ bei } 330 \text{ m}\mu = \frac{0.574}{2.72} \cdot C_X + \frac{0.244}{2.84} \cdot C_Y$$

$$A_Y \text{ bei } 303 \text{ m}\mu = \frac{0.375}{2.72} \cdot C_X + \frac{0.530}{2.84} \cdot C_Y$$

Tab. 2. Messungen an Gemischen  
(Die Einheitlichkeit der Komponenten war durch Gaschromatographie erwiesen worden)

Eingesetzt	$\Delta^{1.9.} + \Delta^{9.10.}$ -Octalin	Gef. $\Delta^{1.9.}$	$\Delta^{9.10.}$	
I	71.4	28.6	71.2	28.9
II	41.0	59.0	40.1	59.9
III	11.2	88.8	10.1	89.9

$\Delta^1 + \Delta^2$ -Isopropylcyclohexen, Anteil an  $\Delta^1$ :

Eingesetzt	21.6	45.5	51.0	72.9	91.7	Fehler $\leq 5\%$
Gef.	21.9	49.5	51.6	77.9	95.0	

Der bis zu 5% gehende Fehler liegt stets in der Richtung, daß zuviel  $\Delta^1$ -Kohlenwasserstoff gefunden wird.

Als Beispiel für die Analyse eines bei einer Reaktion anfallenden Octalingemisches sei die des bei der Methanolysen des Toluolsulfonats von *cis-cis*- $\alpha$ -Decalol (Schmp. 93°) ohne neutralisierenden Zusatz von Calciumcarbonat erhaltenen Kohlenwasserstoffs angeführt, bei der sich das primär entstehende  $\Delta^{1.9.}$ -Octalin zum größten Teil in  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin umgelagert hat.

$n_D^{20} = 1.4970$ .  $A_X$  bei  $328 \text{ m}\mu = 0.542$ ,  $A_Y$  bei  $353 \text{ m}\mu = 0.627$ ; daraus  $\Delta^{1.9.}$ -Octalin 11%,  $\Delta^{9.10.}$ -Octalin 89%.

Tab. 3. Benzopersäuretitration<sup>6)</sup> bei  $-10.3^\circ$  (Auswahl)  
Octalinmenge in 50 ccm Toluol. Titriert je 10 ccm

Octalin		Persäuretiter		eingesetzte Persäure entspr. ccm n/10	theoret. Verbrauch pro 10 ccm	
$\Delta^{1.9.}$	0.5821 g		0.1616	10.10		8.56
$\Delta^{9.10.}$	0.5946 g		0.1635	10.22		8.74
$\Delta^{1.9.}$						
Zeit Min.	Sek.	ccm Persäure	% oxydiert	Zeit Min.	Sek.	ccm Persäure
4	31	4.88	57	0	32	2.44
10	17	5.77	68	0	51	3.59
20	05	6.55	77	1	20	3.92
24	45	6.99	82	1	51	4.54
38	56	7.15	84	5	35	5.80
120		8.55		60		8.37

50-proz. Umsatz: in etwa 4 Min.

in etwa 11/2 Min.

Die Fehler in der Zeitmessung sind so groß, daß sich keine Geschwindigkeitskonstante errechnen läßt.

Tab. 4. Titrationen nach KAUFMANN, in je 5 ccm Methanol  
(Vers. 1–4) bzw. Äthanol (Vers. 5–6)

Nr.	Einges. Menge Octalin in mg	zugesetzt ccm <i>n</i> /10 Brom	verbraucht ccm <i>n</i> /10 Brom	Ermittelte Menge an Octalin in mg	Ermittelte Menge an Octalin in %
1.	Δ <sup>1.9-</sup> 24.53	6.83	3.80	25.84	106
2.	Δ <sup>1.9-</sup> 12.57	7.015	2.045	13.90	110 } 108
3.	Δ <sup>9.10-</sup> 20.03	7.015	2.795	19.00	95
4.	Δ <sup>9.10-</sup> 22.30	6.83	3.23	21.90	98
5.	Δ <sup>1.9-</sup> 16.50	6.96	2.61	17.60	107
6.	Δ <sup>9.10-</sup> 17.00	6.96	2.50	17.00	100

RUDOLF HÜTTEL, HANS SCHMID<sup>1)</sup> und HEINZ ROSS

## Alkylhydroperoxyde aus Alkylhalogeniden, II<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. November 1958)

Der Ersatz von organisch gebundenem Chlor und Brom durch den Hydroperoxy-Rest des Wasserstoffperoxyds ist immer dann möglich, wenn das Alkylhalogenid genügend reaktionsfähig im Sinne des S<sub>N</sub>1-Schemas ist. Komplexbildner können die Reaktion erleichtern.

Tertiäre und sekundäre Alkyl- und Aralkylhalogenide können hochkonzentriertes Wasserstoffperoxyd schon in neutralem oder schwach saurem Medium in oft sehr guten Ausbeuten zu Alkyl- und Aralkylhydroperoxyden alkylieren<sup>2)</sup>. In der I. Mitteil. wurde auch über einen Versuch berichtet, ein primäres Halogenid, nämlich Benzylchlorid, als Alkylierungsmittel zu verwenden, doch war die erzielte Ausbeute von 3.7 % Benzylhydroperoxyd durchaus unzureichend.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich daher mit Versuchen, die Ausbeute dieser Reaktion zu steigern. Wie sich bald zeigte, wirkt sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur günstig aus. Allerdings sind dieser durch die Zersetzungswärme des Reaktionsprodukts und die Gefährlichkeit der Mischung von 90-proz. Wasserstoffperoxyd mit organischer Substanz recht enge Grenzen gesetzt. Da wir aber festgestellt haben, daß bei aufmerksamer Versuchsführung eine unerwünschte Temperatursteigerung des Reaktionsgemisches bis 60° durch Kühlen, notfalls Verdünnen mit Wasser, abgefangen werden kann, haben wir 50° als noch vertretbare Reaktionstemperatur angesehen. Die höchste, titrimetrisch bestimmte Ausbeute

<sup>1)</sup> Diplomarb., Univ. München 1957.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: R. HÜTTEL und H. ROSS, Chem. Ber. **89**, 2644 [1956].