

### 23. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(34. Mitteilung<sup>1</sup>)).

#### Über Cyclodecan, einige Cyclodecan-Derivate und die beiden 9,10-Diamino-dekaline

von Pl. A. Plattner und J. Hulstkamp.

(27. XII. 43)

Im Rahmen einer in Gang befindlichen Untersuchung über die physikalischen Konstanten der cyclischen Polymethylen-Kohlenwasserstoffe ( $\text{CH}_2)_n$  sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, eine grössere Menge reinstes Cyclodecan herzustellen. Da uns die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Methode ermöglichte, über praktisch beliebige Mengen von Cyclodecandion-(1,6) zu verfügen, konnten wir die bereits von *W. Hückel*<sup>2</sup>) und Mitarbeitern durchgeführte Umwandlung dieses Dions in Cyclodecan eingehender untersuchen und die Angaben dieser Bearbeiter ergänzen und in gewissen Punkten berichtigen.

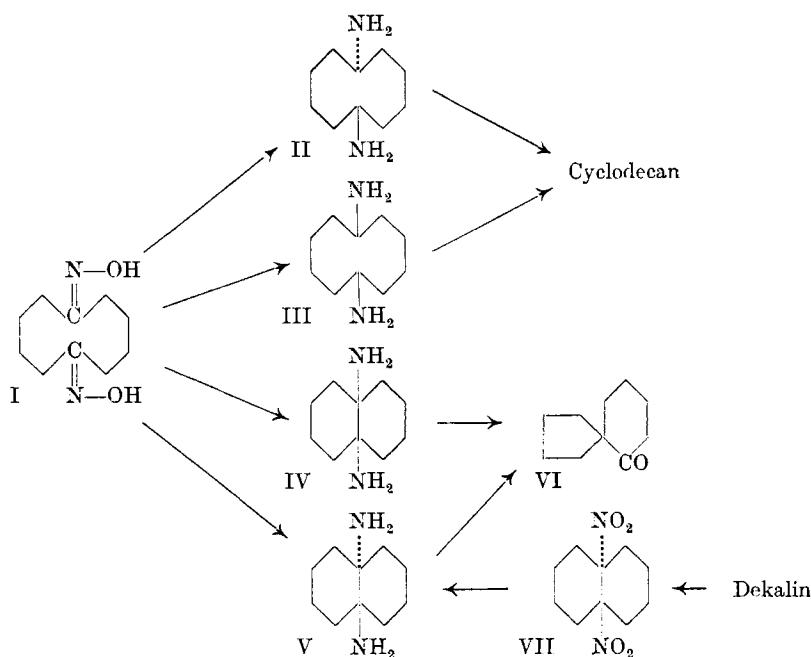
Der von *Hückel* beschrittene Weg zur Herstellung des Cyclodecans aus Cyclodecandion beginnt mit der Reduktion des Cyclodecandion-dioxims (I) mit Natrium und Alkohol zum Diamino-cyclodecan (II bzw. III). Das Diamin wird dann vollständig methyliert, zum Cyclodecadien abgebaut und anschliessend katalytisch hydriert. Von diesen Stufen bietet nur die Reduktion des Oxims Schwierigkeiten, während sich die darauffolgenden mit ausgezeichneten Ausbeuten durchführen lassen.

Wir haben die Reduktion des Cyclodecandion-dioxims (I) unter verschiedenen Bedingungen wiederholt. Es wurden dabei stets Gemische erhalten, die in wechselnden Mengen Diamine, Monoamine und Neutralprodukte enthielten. Wurde nach der Vorschrift von *Hückel*<sup>3</sup>) mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert, so erhielten wir etwa 60 % der Theorie an basischen Bestandteilen, die aber relativ arm an den gesuchten Cyclodecan-Derivaten waren. Nach Ersatz des Äthanols durch Amylalkohol stiegen die Ausbeuten an Basen, wohl infolge der rascheren und energischeren Reaktion, auf nahezu 100 %, und das Basengemisch enthielt dann im wesentlichen nur die beiden stereoisomeren 1,6-Diamino-cyclodecane (II und III) sowie cis- und trans-9,10-Diamino-dekalin (IV und V).

<sup>1</sup>) 33. Mitt. Helv. 27, 211 (1944).

<sup>2</sup>) *W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz und A. Gercke, A.* 474, 121 (1929).

<sup>3</sup>) *W. Hückel, A. Gercke und A. Gross, B.* 66, 563 (1933).



Die Aufarbeitung dieses Basengemisches wurde gegenüber der Vorschrift von *Hückel*<sup>1)</sup> stark abgeändert. Das Reaktionsprodukt wurde nach einfacher Destillation in Alkohol gelöst und mit Kohlendioxyd behandelt. Dabei schieden sich die beiden Diamino-cyclodecane, wohl in Form der Carbaminate, als schwerlöslicher Niederschlag aus. Die daraus regenerierten Basen wurden als Hydrochloride durch Krystallisation aus Wasser bzw. Alkohol gereinigt. Das von uns als  $\alpha$ -1,6-Diamino-cyclodecan bezeichnete Isomere, wahrscheinlich die trans-Verbindung (II), das etwa 40 % des Reaktionsproduktes ausmacht, ist durch eine Diacetyl-Verbindung vom Smp. 296° und ein Dipikrat (Zers.-p. 280–285°) charakterisiert. Es siedet bei 145° (12 mm) und erstarrt zu einer farblosen Masse vom Smp. 43–46°. Dieses Diamin muss mit dem von *Hückel*<sup>1)</sup> beschriebenen Diamin vom Smp. 50° identisch sein, welches ebenfalls ein Diacetyl-Derivat vom Smp. 296° gab.

Das ebenfalls ein schwerlösliches Carbaminat bildende  $\beta$ -1,6-Diamino-cyclodecan (wahrscheinlich cis, Formel III) siedet wie die  $\alpha$ -Verbindung bei 145° (12 mm). Es bildet etwa 20 % des Gemisches, schmilzt bei 8–10° und ist durch eine Diacetyl-Verbindung vom Smp. 253° und ein Dipikrat (Zers.-p. 247–252°) charakterisiert. Im Gegensatz zum  $\alpha$ -Diamino-cyclodecan, von welchem nur ein Dipikrat erhalten werden konnte, bildet die  $\beta$ -Verbindung auch ein

<sup>1)</sup> B. 66, 563 (1933).

gut krystallisierendes Monopikrat, welches sich bei 200–210° zersetzt. Dieses dürfte identisch sein mit dem von *Hückel*<sup>1)</sup> erhaltenen Monopikrat vom Smp. 210°. Letzteres entspricht demnach nicht, wie *Hückel*<sup>2)</sup> es annimmt, dem  $\alpha$ -Diamino-cyclodecan (Smp. nach *Hückel* 52°)<sup>3)</sup>, sondern muss aus dem  $\beta$ -Diamino-cyclodecan entstanden sein, welches in der Diamin-Fraktion vom Sdp. 135–140° (5 mm) in erheblicher Menge vorhanden ist.

Der Anteil des Diamin-Gemisches, welcher keine oder nur in Alkohol lösliche Carbamate bildete, besteht zum grössten Teil aus cis-9,10-Diamino-dekalin (IV). Dessen Menge beträgt etwa 25% des Rohproduktes. Diese Verbindung wurde von *Hückel*<sup>4)</sup> in Form des bei 242° schmelzenden Diacetyl-Derivates isoliert, aber als eines der beiden stereoisomeren 1,6-Diamino-cyclodecane betrachtet. Dieses Diamin bildet ein Mono- und ein Dipikrat, die sich bei 236° bzw. 242–247° zersetzen. Das cis-9,10-Diamino-dekalin (IV) siedet bedeutend tiefer (Sdp. 121°, 12 mm) als die beiden Diamino-cyclodecane. Es ist deshalb anzunehmen, dass das von *Hückel*<sup>5)</sup> aus niedrig siegenden Amin-Fraktionen isolierte, jedoch nicht analysierte Pikrat vom Smp. 249° mit dem von uns erhaltenen Dipikrat des cis-9,10-Diamino-dekalins (IV) identisch ist.

Das freie Diamin (IV) schmilzt bei 41° und nimmt an der Luft leicht Wasser auf, wobei es sich erst verflüssigt, um dann wieder zu erstarren. Aus einem wasserhaltigen Gemisch von Alkohol und Äther krystallisiert es als scharf bei 47° schmelzendes Dihydrat. In dieser Beziehung gleicht es dem cis-9,10-Dioxy-dekalin, welches ebenfalls ein beständiges Hydrat bildet<sup>6)</sup>.

Die Konstitution der beschriebenen Verbindung als 9,10-Diamino-dekalin wird durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure bewiesen, wobei Spirocyclopentano-(1)-cyclohexanon-(2) (VI) entsteht. Auch der Befund, dass dieses Diamin sich nur bis zur Tetramethyl-Verbindung methylieren lässt, steht mit der angenommenen Konstitution in bestem Einklang.

Das vierte isolierte und in seiner Konstitution aufgeklärte Diamin ist im Gemisch nur zu etwa 3% vorhanden. Es erwies sich als identisch mit trans-9,10-Diamino-dekalin (V), welches zum Vergleich auch durch Reduktion des bekannten trans-9,10-Dinitro-dekalins (VII)<sup>7)</sup> hergestellt wurde. Es schmilzt bei 70°, bildet ein Dipikrat

<sup>1)</sup> A. 474, 138 (1929).      <sup>2)</sup> A. 474, 131 (1929).

<sup>3)</sup> An anderer Stelle [B. 66, 563 (1933)] wird von *Hückel* der Schmelzpunkt, wie oben, mit 50°, angegeben.

<sup>4)</sup> B. 66, 565 (1933).      <sup>5)</sup> A. 474, 138 (1929).

<sup>6)</sup> Vgl. Helv. 27, 211 (1944).

<sup>7)</sup> S. *Nametkin* und O. *Madaeff-Ssitscheff*, B. 59, 370 (1926).

vom Zers.-p. 262–264<sup>o</sup><sup>1)</sup>), und seine Diacetyl-Verbindung ist selbst bei 360<sup>o</sup> noch nicht geschmolzen. Im Gegensatz zum cis-Diamin (IV) scheint es, ähnlich wie das trans-9,10-Dioxy-dekalin<sup>2)</sup>, kein definiertes Hydrat zu bilden, obwohl es an der Luft Feuchtigkeit aufnimmt. Auch das trans-9,10-Diamino-dekalin geht bei der Behandlung mit salpetriger Säure, allerdings in schlechter Ausbeute, in Spirocyclopentano-cyclohexanon (VI) über.

Aus dem nach Abscheidung der vier eben beschriebenen Diamine verbleibenden Basen-Gemisch konnten noch weitere krystallisierte Verbindungen erhalten werden, denen teilweise wohl Hydro-azulen-Struktur zukommen dürfte. Da diese jedoch nicht genügend charakterisiert werden konnten und nicht eingehend untersucht wurden, so verzichten wir auf eine Wiedergabe dieser Beobachtungen<sup>3)</sup>.

Die weitere Verarbeitung der beiden Diamino-cyclodecane (II und III) wurde getrennt vorgenommen. Beide lieferten in 90-proz. Ausbeute die bisquartären Ammoniumjodide. Auch bei der thermischen Zersetzung verhielten sich die bisquartären Ammonium-basen sehr ähnlich, und die durch Hydrierung der beiden Cyclodecadien-Präparate erhaltenen Cyclodecane wiesen identische Schmelzpunkte, Dichten und Brechungen auf. Die gefundenen Konstanten stimmen mit den von Hückel angegebenen gut überein.

Cyclodecan aus:	Smp.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
α-Diamino-cyclodecan . . . . .	9,5 <sup>o</sup>	0,8577	1,4715
β-Diamino-cyclodecan . . . . .	9,4 <sup>o</sup>	0,8575	1,4714
Diamino-cyclodecan (Hückel) . .	9,6 <sup>o</sup>	0,8580	1,4715 <sup>4)</sup>

### Experimenteller Teil<sup>5)</sup>.

Cyclodecandion-dioxim: Das Dioxim wurde unter geringer Abänderung der Vorschrift von Hückel hergestellt. Auch die reinsten Präparate zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich je nach Art des Erhitzen bei Temperaturen zwischen 210 und 240<sup>o</sup><sup>6)</sup>.

Als leicht lösliches Nebenprodukt der Dioxim-Herstellung wurde das Monoxim des Cyclodecandions isoliert. Es wurde durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Smp. 155<sup>o</sup>.

3,657 mg Subst. gaben 8,791 mg CO<sub>2</sub> und 3,075 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N      Ber. C 65,54    H 9,35%  
                      Gef. , , 65,60    , , 9,41%

<sup>1)</sup> Ein Monopikrat konnte aus diesem Diamin nicht erhalten werden. Es verhält sich also ähnlich wie das α-Diamino-cyclodecan, für welches ebenfalls die Trans-Konfiguration wahrscheinlich ist.

<sup>2)</sup> W. Hückel und Mitarb., A. 474, 144 (1929).

<sup>3)</sup> Vgl. dazu J. Hulstkamp: Zur Chemie des Kohlenstoffzehnringes. Diss. E. T. H. Zürich 1943.

<sup>4)</sup> Aus den von Hückel für die He-Linie gemachten Angaben umgerechnet.

<sup>5)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>6)</sup> Smp. nach Hückel 231<sup>o</sup>, nach Walter 218<sup>o</sup>.

### Reduktion des Cyclodecandion-dioxims mit Natrium und Amylalkohol.

Die besten Resultate wurden nach folgender Vorschrift erhalten:

In einem 30 Liter fassenden, mit Dampf von 8 Atm. heizbaren, mit Rührer und leistungsfähigem Metall-Rückflusskühler versehenen Apparat aus V2A-Stahl wurde 1 kg Natrium, in wenigen grossen Stücken, mit Kohlendioxyd überschichtet. Dann wurden 200 g Cyclodecandion-dioxim in 10 Liter siedendem wasserfreiem Amylalkohol gelöst und die Lösung im Laufe von 10 Minuten durch ein ziemlich weites, bis auf den Boden des Apparates reichendes Rohr zufließen gelassen. Sobald alles zugegeben war, wurden Rührung und Dampfheizung eingeschaltet. Nach Verlauf von einer halben Stunde war die Reaktion schon zum weitaus grössten Teil abgelaufen, was zur Erreichung einer guten Ausbeute wesentlich ist, denn das Cyclodecandion-dioxim wird, wenn auch langsam, von der heißen Natriumamylat-Lösung zersetzt. Sobald das Natrium vollständig aufgelöst war, wurde zum heißen Reaktionsgemisch unter Umrühen 3 Liter Wasser gegeben und das über Nacht abgekühlte Gemisch in einen grossen, mit Rührwerk versehenen Scheidetrichter übergehebert. Die untere Schicht bestand aus einer sehr konzentrierten Natronlauge, welche praktisch frei von Diamin war und ohne weiteres verworfen werden konnte; die obere amylalkoholische Schicht enthielt noch ziemlich viel Natriumhydroxyd, das durch dreimaliges Extrahieren mit je einem Liter Wasser entfernt wurde. Die drei Extrakte enthielten zusammen nur ca. 5 g Diamine, die durch Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen werden konnten.

Aus der praktisch alkalifreien amylalkoholischen Lösung wurde der Amylalkohol an einer guten Kolonne abdestilliert. Der Rückstand siedete im Vakuum fast vollständig zwischen 100 und 200° (173 g). Das Destillat wurde nun in 1 Liter Äthanol gelöst und mit Kohlendioxyd gesättigt. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf etwa 30°, und es fällt ein Niederschlag aus. Das sehr voluminöse Carbaminat wurde abgesaugt und auf der Nutsche mit einem Liter Äthanol nachgewaschen. Die scharf abgesaugte Masse wurde in einem Liter-Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler mit 150 cm<sup>3</sup> Äthanol versetzt und zuerst eine Stunde auf dem Dampfbade, dann noch mehrere Stunden unter Umschütteln auf dem Drahtnetz erhitzt, bis alles unter Kohlendioxyd-Entwicklung in Lösung gegangen war.

Das durch Carbaminatisierung erhaltene Basengemisch enthielt alles  $\alpha$ -1,6-Diamino-cyclodecan, ebenso, bis auf geringe Spuren, alles  $\beta$ -1,6-Diamino-cyclodecan, dessen Carbaminat etwas äthanollöslich ist. Ein Teil der leichtlösliche Carbamate bildenden Basen wurde bei der Fällung mit Kohlendioxyd mitgerissen. Die beiden kohlensäure-beständigen Diamino-dekaline waren aber in dem gut ausgewaschenen Carbaminat-Niederschlag kaum vorhanden.

Die heiße Lösung dieses Basengemisches wurde mit 20-proz. äthanolischer Salzsäure auf Bromphenolblau neutralisiert. Das auskrystallisierte  $\alpha$ -Diamino-cyclodecan-dihydrochlorid, dessen Menge ca. 75 g betrug, wurde heiß abgesaugt und mit 500 cm<sup>3</sup> heißem Äthanol ausgewaschen. Waschlüssigkeit und Mutterlauge wurden zusammengegeben und auf 300 cm<sup>3</sup> eingedampft. Beim Abkühlen auf -10° krystallisierte das  $\beta$ -Diamino-cyclodecan-dihydrochlorid, verunreinigt mit  $\alpha$ -Diamin-dihydrochlorid aus. Die Krystalle wurden darum nochmals mit der fünffachen Menge absolutem Äthanol ausgekocht, heiß von dem ungelösten  $\alpha$ -Dihydrochlorid abfiltriert und abkühlen gelassen, wobei das  $\beta$ -Dihydrochlorid in reinem Zustande auskrystallisierte (35—40 g).

Die beiden Mutterlaugen des  $\beta$ -Dihydrochlorides wurden zusammengegeben, heiß mit der berechneten Menge äthanolischen Kalis umgesetzt, vom Kaliumchlorid abfiltriert und wieder carbaminatisiert. Dabei fällt ziemlich reines  $\beta$ -Diamino-cyclodecan-carbaminitat aus, während die Verunreinigungen grösstenteils in Lösung bleiben. Das Carbaminat wurde abfiltriert, in Salzsäure gelöst, das Dihydrochlorid trocken gedampft und aus absolutem Äthanol umkrystallisiert. Mit der dabei erhaltenen Mutterlauge wurde dieser ganze Vorgang nochmals wiederholt.

Beide Dihydrochloride wurden noch wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Diamino-(1,6)-cyclodecan.

$\alpha$ -Diamino-(1,6)-cyclodecan-dihydrochlorid. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf Temperaturen über 200°. Sie ist in absolutem Äthanol sehr wenig löslich, viel besser in wasserhaltigem. In Wasser löst sie sich leicht. Durch spontane Verdunstung bei Zimmertemperatur liessen sich grosse wohlgebildete Krystalle erhalten.

$\alpha$ -Diamino-(1,6)-cyclodecan. 50 g  $\alpha$ -Dihydrochlorid wurden in 1 Liter heissem Methanol gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Methanol umgesetzt. Die vom auskristallisierten Kaliumchlorid kalt abfiltrierte Lösung wurde eingedampft, von dabei noch auskristallisierendem Kaliumchlorid nochmals abfiltriert und das Diamin im Vakuum destilliert. Smp. 43—46°.

3,635 mg Subst. gaben	9,38 mg CO <sub>2</sub> und	4,26 mg H <sub>2</sub> O
2,787 mg Subst. gaben	0,413 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 724 mm)	
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 70,53	H 13,02 N 16,45%
	Gef. „ 70,42 „ 13,11 „ 16,50%	

$\alpha$ -Diacetyl-diamino-(1,6)-cyclodecan. Hergestellt aus  $\alpha$ -Diamin mit Essigsäure-anhydrid in Alkohol. Smp. 296°.

3,696 mg Subst. gaben	8,96 mg CO <sub>2</sub> und	3,36 mg H <sub>2</sub> O
3,060 mg Subst. gaben	0,303 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 717 mm)	
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 66,10	H 10,30 N 11,01%
	Gef. „ 66,16 „ 10,17 „ 10,88%	

$\alpha$ -Diamino-(1,6)-cyclodecan-dipikrat. Die Verbindung bildete sich aus der Base mit Pikrinsäure in Äthanol oder durch Umsetzung des Dihydrochlorides mit Natriumpikrat in wässriger Lösung. Zers.-p. 280—285°.

3,790 mg Subst. gaben	5,827 mg CO <sub>2</sub> und	1,483 mg H <sub>2</sub> O
2,614 mg Subst. gaben	0,423 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18°, 711 mm)	
C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>14</sub> N <sub>8</sub>	Ber. C 42,04	H 4,49 N 17,83%
	Gef. „ 41,96 „ 4,38 „ 17,76%	

$\beta$ -Diamino-(1,6)-cyclodecan-dihydrochlorid. Die Verbindung hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim längeren Erhitzen auf Temperaturen über 200°. Sie krystallisiert auch aus absolutem Äthanol mit zwei Mol Krystallwasser. In Wasser ist sie sehr leicht löslich.

4,179 mg Subst. gaben	6,58 mg CO <sub>2</sub> und	3,69 mg H <sub>2</sub> O
2,680 mg Subst. gaben	0,231 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 724 mm)	
8,067 mg Subst. gaben	8,267 mg AgCl	
C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ber. C 43,00	H 10,10 N 10,03 Cl 25,39%
	Gef. „ 42,97 „ 9,88 „ 9,73 „ 25,35%	

$\beta$ -Diamino-(1,6)-cyclodecan. Durch Umsetzung des Dihydrochlorids mit Kaliumhydroxyd in Alkohol. Smp. 8—10°.

3,616 mg Subst. gaben	9,353 mg CO <sub>2</sub> und	4,166 mg H <sub>2</sub> O
3,661 mg Subst. gaben	0,530 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (15°, 729 mm)	
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 70,53	H 13,02 N 16,45%
	Gef. „ 70,59 „ 12,89 „ 16,46%	

$\beta$ -Diacetyl-diamino-(1,6)-cyclodecan. Reinigung durch Umlösen aus Äthanol. Smp. 253°.

3,715 mg Subst. gaben	9,073 mg CO <sub>2</sub> und	3,402 mg H <sub>2</sub> O
2,447 mg Subst. gaben	0,235 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (18,5°, 729 mm)	
C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 66,10	H 10,30 N 11,01%
	Gef. „ 66,65 „ 10,25 „ 10,79%	

$\beta$ -Diamino-1, 6-cyclodecan-monopikrat. 0,2 g  $\beta$ -Diamin wurden mit einer Lösung von 0,2 g Pikrinsäure in 10 cm<sup>3</sup> heissem Äthanol versetzt. Das Monopikrat krystallisierte beim Stehen im Kührraum aus. Es wurde einmal aus Äthanol umgelöst. Zers.-p. 200—210°.

3,760 mg Subst. gaben 6,629 mg CO<sub>2</sub> und 2,136 mg H<sub>2</sub>O

2,804 mg Subst. gaben 0,441 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 727 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 48,11 H 6,31 N 17,63%

Gef. „, 48,11 „, 6,36 „, 17,71%

$\beta$ -Diamino-(1, 6)-cyclodecan-dipikrat. Herstellung aus der Base mit zwei Mol Pikrinsäure in Äthanol. Zers.-p. 247—252°.

3,868 mg Subst. gaben 5,953 mg CO<sub>2</sub> und 1,536 mg H<sub>2</sub>O

2,888 mg Subst. gaben 0,451 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 729 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 42,04 H 4,49 N 17,83%

Gef. „, 42,00 „, 4,44 „, 17,82%

#### Cis- und trans-9, 10-Diamino-dekalin.

Die nicht carbaminatisierbaren Anteile des Reduktionsgemisches wurden destilliert und die im Wasserstrahlvakuum unter 130° siedenden Amine in möglichst konzentrierter Lösung in Äthanol vorsichtig unter Wasserkühlung mit 20-proz. äthanolischer Salzsäure auf Bromphenolblau neutralisiert, wobei cis- und trans-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorid auskrystallisierten. Das scharf abgesaugte Salzgemisch wurde auf dem Filter mit wenig Äthanol nachgewaschen, und dann mit möglichst wenig warmem Wasser (weniger als der gleichen Gewichtsmenge) behandelt, wobei das trans-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorid ungelöst bleibt. Durch Eindampfen der Lösung wurde reines cis-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorid, das mit einem Mol Wasser krystallisiert, erhalten.

3,958 mg Subst. gaben 6,78 mg CO<sub>2</sub> und 3,17 mg H<sub>2</sub>O

3,071 mg Subst. gaben 0,292 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 728 mm)

6,223 mg Subst. gaben 6,755 mg AgCl

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O Ber. C 46,33 H 9,33 N 10,81 Cl 27,36%

Gef. „, 46,75 „, 8,96 „, 10,65 „, 26,86%

cis-9, 10-Diamino-dekalin. 1,6 g cis-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorid wurde in siedendem Äthanol mit 0,9 g Kaliumhydroxyd umgesetzt. Die vom Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, zum Sieden erhitzt, nochmals filtriert, eingedampft und der Eindampfrückstand über Bariumoxyd im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 1 g; Sdp. 121° (12 mm); Smp. 41°.

3,033 mg Subst. gaben 7,94 mg CO<sub>2</sub> und 3,21 mg H<sub>2</sub>O

4,089 mg Subst. gaben 0,609 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 713 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 71,37 H 11,98 N 16,65%

Gef. „, 71,44 „, 11,84 „, 16,50%

Beim Umkristallisieren aus Wasser und Äthanol enthaltendem Äther wurde ein scharf bei 47° schmelzendes Dihydrat erhalten.

0,197 g Subst. verbrauchten auf Methylorange titriert 19,3 cm<sup>3</sup> 0,1-n. HCl.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O Mol.-Gew. Ber. 204 Gef. 204

cis-9, 10-Diacetyl-diamino-dekalin. Die freie Base oder das Dihydrat wurde in Äthanol gelöst, mit Essigsäure-anhydrid versetzt, die Lösung eingedampft und das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert. Smp. 242°.

3,738 mg Subst. gaben 9,153 mg CO<sub>2</sub> und 3,152 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 66,63 H 9,59%

Gef. „, 66,82 „, 9,44%

cis-9,10-Diamino-dekalin-monopikrat. 0,3 g cis-9,10-Diamino-dekalin-dihydrat wurden mit einer Lösung von 0,3 g Pikrinsäure in 8 cm<sup>3</sup> heissem Äthanol versetzt. Beim Erkalten krystallisierte 0,45 g cis-9,10-Diamino-dekalin-monopikrat vom Smp. 236° (Zers.) aus.

4,181 mg Subst. gaben 7,430 mg CO<sub>2</sub> und 2,228 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub> Ber. C 48,34 H 5,83%

Gef. „, 48,50 „, 5,96%

cis-9,10-Diamino-dekalin-dipikrat. 0,5 g cis-9,10-Diamino-dekalin wurden mit einer heissen wässerigen Lösung von 1,1 g Pikrinsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisierte reines Dipikrat vom Zers.-p. 242—247° aus.

4,388 mg Subst. gaben 6,78 mg CO<sub>2</sub> und 1,56 mg H<sub>2</sub>O

2,917 mg Subst. gaben 0,470 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 715 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 42,17 H 4,18 N 17,89%

Gef. „, 42,17 „, 3,98 „, 17,91%

Das von der cis-Verbindung abgetrennte trans-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorid wurde durch Umkristallisieren aus Wasser weiter gereinigt.

trans-9,10-Diamino-dekalin. Eine Lösung von 6,6 g trans-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorid in 50 cm<sup>3</sup> Wasser wurde mit überschüssigem äthanolischem Kali versetzt und dreimal mit 400 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Durch Eindampfen des Ätherextraktes und Destillation wurden 4 g Base erhalten. Smp. 70°. Sdp. etwa 120° (12 mm).

3,826 mg Subst. gaben 10,023 mg CO<sub>2</sub> und 4,058 mg H<sub>2</sub>O

3,169 mg Subst. gaben 0,490 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 719 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 71,37 H 11,98 N 16,65%

Gef. „, 71,49 „, 11,87 „, 16,98%

trans-9,10-Diamino-dekalin-dipikrat. Durch Umsetzung des trans-9,10-Diamino-dekalin-dihydrochlorides mit wässriger Natriumpikrat-Lösung wurde das Dipikrat hergestellt. Es wurde wiederholt aus Wasser umkristallisiert, wobei die Substanz schliesslich in schönen, zentimeterlangen Nadeln krystallisierte. Zers.-p. 262—264°.

3,815 mg Subst. gaben 5,836 mg CO<sub>2</sub> und 1,375 mg H<sub>2</sub>O

3,838 mg Subst. gaben 0,602 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 727 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub> Ber. C 42,17 H 4,18 N 17,89%

Gef. „, 41,75 „, 4,03 „, 17,85%

Umlagerung von cis- und trans-9,10-Diamino-dekalin mit salpetriger Säure in Spirocyclopentano-(1)-cyclohexanon-(2). 2 g cis-9,10-Diamino-dekalin-dihydrat wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und mit 3 g Natriumnitrit versetzt. Es tritt starke Erwärmung ein. Nach 10 Minuten hatte die Stickstoffentwicklung aufgehört; das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt mit Wasser gewaschen. Die Hälfte wurde mit einer wässrig-äthanolischen Semicarbazid-Lösung versetzt. Nach Stehen über Nacht war das Spirocyclopentano-(1)-cyclohexanon-(2)-semicarbazone auskrystallisiert. Ausbeute 0,6 g, Smp. 190—193°. Das Produkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung mit der aus 9,10-Dioxy-dekalin erhaltenen Verbindung<sup>1</sup>). Aus der anderen Hälfte des Ätherextraktes wurde das sehr langsam krystallisierende, bei 62° schmelzende Oxim gewonnen<sup>2</sup>).

In ähnlicher Weise wurden 2 g trans-9,10-Diamino-dekalin umgesetzt. Es wurde 0,1 g Spirocyclopentano-(1)-cyclohexanon-(2)-semicarbazone vom Smp. 190—193° (Zers.) erhalten.

#### Andere Methoden zur Reduktion des Cyclodecandion-dioxims.

a) Die katalytische Hydrierung von 4,5 g Dioxim mit Raney-Nickel in Alkohol (100°, 50 atm.) gab nur 1,5 g Basen, aus denen 0,35 g Carbamate und 0,6 g cis-9,10-Diacetyl-diamino-dekalin isoliert werden konnten.

<sup>1)</sup> Helv. 27, 211 (1944).

<sup>2)</sup> Vgl. W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz und A. Gercke, A. 474, 144 (1929).

b) Die Reduktion von 8 g Dioxim nach *Hückel* mit Natrium und absolutem Äthylalkohol lieferte 4 g eines Diamin-Gemisches, aus welchem 2,5 g Carbamate und 1,5 g cis-7,10-Diacetyl-diamino-dekalin erhalten wurden.

Herstellung des trans-9,10-Diamino-dekalins aus Dinitro-dekalin.

Nitrierung des Dekalins<sup>1)</sup>. Aus 400 cm<sup>3</sup> Dekalin und 600 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $d = 1,4$ ) wurden nach 48-stündiger Einwirkung erhalten: 40 g rohes 9-Nitro-dekalin und 2 g aus Alkohol bis zum Smp. 167° (Zers.) umkrystallisiertes 9,10-Dinitro-dekalin.

4,089 mg Subst. gaben 7,91 mg CO<sub>2</sub> und 2,56 mg H<sub>2</sub>O  
3,209 mg Subst. gaben 0,353 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 725 mm)

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>   Ber. C 52,62   H 7,07   N 12,27%  
Gef. , , 52,79   , , 7,01   , , 12,35%

Reduktion des trans-9,10-Dinitro-dekalins. 2 g trans-9,10-Dinitro-dekalin wurden in 40 g Eisessig heiß gelöst und dann mit 10 g Zinkstaub versetzt, wobei eine ziemlich heftige Reaktion eintrat. Das Gemisch wurde eine Viertelstunde lang zum Sieden erhitzt, dann mit wenig Wasser verdünnt, und weiter erhitzt bis zur völligen Lösung des Zinks. Das Reduktionsprodukt wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, mit Wasserdampf destilliert bis 500 cm<sup>3</sup> übergegangen waren, und das Destillat mit 20 cm<sup>3</sup> 1-n. HCl versetzt und eingedampft. Aus dem krystallinischen Rückstand wurden Nebenprodukte durch Extraktion mit 200 cm<sup>3</sup> heißem absolutem Äthanol entfernt und dann der ungelöste Rückstand (0,6 g) in etwas Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuss von Natriumpikrat-Lösung gefällt. Das erhaltene trans-9,10-Diamino-dekalin-dipikrat wurde einige Male aus Wasser umkrystallisiert und erwies sich dann als identisch mit dem durch Reduktion des Cyclodecandion-dioxims gewonnenen Produkt.

Methylierung der Diamine.

Die Methylierung der Diamino-cyclodecane, sowie die weitere Verarbeitung der Methylierungs-Produkte wurden wieder im wesentlichen nach *Hückel's* Angaben ausgeführt<sup>2)</sup>.

$\alpha$ -Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclodecan-bis-jodmethyle. Zur Methylierung von 42,5 g  $\alpha$ -Diamino-cyclodecan wurden verwendet: 210 g Methyljodid, 500 cm<sup>3</sup> Methanol und 300 cm<sup>3</sup> 5-n. methanolische Kalilauge. Aus dem fertig methylierten Reaktionsgemisch wurden durch Abnutschen 235 g eines Salzgemisches erhalten, das mit 180 cm<sup>3</sup> Wasser erhitzt und nach Erkalten wieder abgenutscht wurde. Das so erhaltene, noch mit etwas Kaliumjodid verunreinigte quartäre Jodid wurde aus 180 cm<sup>3</sup> Wasser umkrystallisiert, wobei 109 g reines  $\alpha$ -Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclodecan-bis-jodmethyle gewonnen wurden.

Die Verbindung war leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer (4%) in kaltem Wasser. Zers.-p. 305—320° (Gasentwicklung).

3,948 mg Subst. gaben 5,428 mg CO<sub>2</sub> und 2,433 mg H<sub>2</sub>O  
3,786 mg Subst. gaben 0,178 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12°, 724 mm)  
7,588 mg Subst. gaben 7,058 mg AgJ  
C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>   Ber. C 37,66   H 7,11   N 5,49   J 49,74%  
Gef. , , 37,52   , , 6,89   , , 5,36   , , 50,28%

$\beta$ -Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclodecan-bis-jodmethyle. Da das  $\beta$ -Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclodecan-bis-jodmethyle leichter löslich ist als die  $\alpha$ -Verbindung, wurde hier das gesamte Reaktionsprodukt trocken gedampft und dann aus einer Menge Wasser umgelöst, welche imstande ist, das in dem Salzgemisch enthaltene Kaliumjodid

<sup>1)</sup> S. Namekin und O. Madaeff-Ssitscheff, B. 59, 370 (1926); S. Namekin und E. Glagoleff, B. 62, 1570 (1929).

<sup>2)</sup> W. Hückel, A. Gercke und A. Gross, B. 66, 563 (1933).

in der Kälte eben noch in Lösung zu halten (etwas mehr Wasser als das halbe Gewicht des gesamten Salzgemisches). Das auskristallisierte noch etwas Kaliumjodid-haltige Jodid wurde dann durch Umlösen aus Methanol gereinigt.

Drei Gewichtsteile der Verbindung lösen sich in einem Teil heissen oder in zwei Teilen kalten Wassers. Von dem an und für sich schwerer löslichen Kaliumjodid wird die Verbindung fast vollständig ausgesalzen. Zers.-p. 310—330° (Gasentwicklung).

4,471 mg Subst. gaben 6,14 mg CO<sub>2</sub> und 2,83 mg H<sub>2</sub>O

5,386 mg Subst. gaben 0,265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 732 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> Ber. C 37,66 H 7,11 N 5,49%

Gef. „, 37,48 „, 7,08 „, 5,56%

Methylierung des cis-9,10-Diamino-dekalins. 4,1 g cis-9,10-Diamino-dekalin-dihydrat wurden in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 11,5 g eines Gemisches gleicher Gewichtsteile Methyljodid und Methanol versetzt. Nach drei Stunden haben sich Krystalle abgeschieden. Das Gemisch wurde erhitzt, mit 9 g 25-proz. methanolischer Kalilauge und nach dem Wiederabkühlen wiederum mit 11,5 g Methyljodid-Gemisch versetzt. Nach drei Stunden Stehen wurden Erhitzen, Zugabe von Kalilauge und Methyljodid-Gemisch nochmals wiederholt. Dann wurde nach Stehen über Nacht mit einem kleinen Überschuss von Methyljodid am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaktion der Lösung auf Bromphenolblau erhitzt, was etwa 6 Stunden dauerte, das Methanol abdestilliert, der Eindampfrückstand mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser kurz aufgekocht und das ungelöste cis-9,10-Bis-dimethylamino-dekalin-dihydrojodid kalt abfiltriert und einmal aus Wasser umkristallisiert. Dann wurde die Base aus der gesättigten wässrigen Lösung des Dihydrojodids mit Natronlauge gefällt und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Smp. 86°.

3,627 mg Subst. gaben 9,941 mg CO<sub>2</sub> und 4,018 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 74,94 H 12,58%

Gef. „, 74,80 „, 12,40%

#### Herstellung der freien bis-quartären Ammoniumbasen und deren thermische Zersetzung.

102 g  $\alpha$ -Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclodecan-bis-jodmethylat wurden in der doppelten Menge Wasser warm gelöst und mit einer wässrigen Suspension von 70 g Silbersulfat versetzt. Die Lösung wurde vom Silberjodid abfiltriert und die gelösten Silberverbindungen in der Hitze mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von 70 g Bariumhydroxyd-okoxyhydrat bei etwa 70° umgesetzt, filtriert und der Filterrückstand, der hartnäckig Base festhält, wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die schwach bariumsalzhaltige Lösung wurde dann im Vakuum bei 35° auf 200 cm<sup>3</sup> eingedampft.

Die thermische Zersetzung der quartären Base wird am besten in kleineren Portionen vorgenommen. Es ist dann nicht notwendig, die von Willstätter<sup>1)</sup> empfohlene Anordnung zu benutzen, man kommt mit einem einzigen Zersetzungskolben aus.

30—35 cm<sup>3</sup> der auf 200 cm<sup>3</sup> eingedampften Lösung wurden in einem Rundkolben von 500 cm<sup>3</sup> Inhalt, der im Wasserbade völlig untertauchte, mit 7 g Kaliumhydroxyd versetzt. Die erste Vorlage, in der sich die Hauptmenge des Wassers in Form von Eis kondensiert, bestand aus einem ca. 20 cm langen und etwa 200 cm<sup>3</sup> fassenden Präparateglas, das nur zum unteren vierten Teil in die Kältemischung aus Aceton und festem Kohlendioxyd eintaucht; das Eintrittsrohr endigt kurz unter dem Gefäß abschliessenden Gummizapfen. Die zweite ist eine Spiralvorlage, welche völlig in die Kältemischung eingetaucht ist. In diesen beiden Vorlagen wurde das Cyclodecadien quantitativ abgefangen.

<sup>1)</sup> R. Willstätter und M. Heidelberger, B. 46, 519 (1913).

Die Lösung wurde im Hochvakuum zunächst bei einer Wasserbadtemperatur von etwa 40—50° eingedampft. Wenn die Masse eine halbfeste Konsistenz angenommen hat, wird das Wasserbad langsam auf 100° geheizt. Die eigentliche Zersetzung fängt erst gegen 100° in der trockenen Masse an. Nach zweistündigem Erhitzen wurde die Operation abgebrochen, die Vorlagen entleert und das Verfahren mit einer neuen Portion Lösung, welche zum aus Kaliumhydroxyd bestehenden Zersetzungsrückstand gegeben wurde, wiederholt.

Der glatte Verlauf der Zersetzung ist wesentlich von der Beschaffenheit der Zersetzungsmasse abhängig; diese soll im Zersetzungskolben einen möglichst dünnen, porösen Wandbelag bilden. Um dies zu erreichen, ist es unbedingt notwendig, das Trockendampfen der Lösung im Hochvakuum vorzunehmen.

Die zusammengegebenen Destillate der 6 Portionen wurden mit Essigsäure und Wasser gewaschen und im Vakuum destilliert. Ausbeute 25 g aus 102 g Jodid (90% der Theorie).

Das  $\beta$ -Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclodecan-bis-jodomethylat wurde in genau gleicher Weise wie die  $\alpha$ -Verbindung verarbeitet. Die Ausbeute an Cyclodecadien betrug wie bei der  $\alpha$ -Verbindung 90% der Theorie.

#### Cyclodecan.

Die Hauptfraktion des durch Destillation aus dem  $\alpha$ -Diamin gewonnenen Cyclodecadiens zeigte folgende Konstanten:

$$\text{Sdp. } 69^\circ \text{ (12 mm); } d_4^{25} = 0,8665; n_D^{25} = 1,4880 \\ C_{10}H_{16} \frac{1}{2} M_D \text{ Ber. 45,24 Gef. 45,22}$$

25 g Cyclodecadien wurden in 150 cm<sup>3</sup> etwas äthanolhaltigem Äther mit 1,5 g Platin (*Adams*) als Katalysator hydriert. Im Laufe eines Tages wurden 8,4 Liter Wasserstoff (20°, 750 mm) aufgenommen; berechnet für  $C_{10}H_{16} \frac{1}{2}$ : 8,2 Liter. Die Ausbeute an Cyclodecan ist quantitativ.

$$\text{Sdp. } 75^\circ \text{ (12 mm); Smp. } 9,5^\circ; d_4^{20} = 0,8577; n_D^{20} = 1,4715 \\ 3,692 \text{ mg Subst. gaben } 11,611 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 4,754 \text{ mg H}_2\text{O} \\ C_{10}H_{20} \text{ Ber. C } 85,63 \text{ H } 14,37\% \\ \text{Gef. }, 85,82 \text{, } 14,41\%$$

Das analog aus dem  $\beta$ -Diamin hergestellte Cyclodecan zeigte:

$$\text{Smp. } 9,4^\circ; d_4^{20} = 0,8575; n_D^{20} = 1,4714.$$

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser* und *H. Gubser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich