

2.09 g Monocarbonsäure XVIII wurden in 300 ccm n_{10} -NaOH gelöst und bei 40—50° (Wasserbad) in Teilen von 2 ccm mit 2-proz. KMnO_4 -Lösung versetzt. Nach einem Verbrauch von 138 ccm dauerte die Entfärbung etwa 5 Stdn., während sich für 3 O-Atome 132 ccm berechnen, so daß mit dem Zusatz von KMnO_4 aufgehört wurde. Nach dem Lösen des ausgeschiedenen Mangandioxyds mit SO_2 -Gas und Ansäuern vertrieb man das Schwefeldioxyd im Vakuum, sättigte mit Kochsalz und extrahierte 24 Stdn. Der Extrakt wurde mit überschüssigem äther. Diazomethan (aus 10 ccm Nitrosomethylurethan) versetzt und nach 2-stdg. Stehenlassen zur Trockne gebracht; der Rückstand ging im Hochvak. bei 0.003 Torr und 140—150° Luftbad über und war nach 3-maligem Umlösen aus Äther rein. Schmp. 88—90°, Ausb. an 2.6-Dimethoxy-4-äthoxy-benzoldicarbonsäure-(1.3)-dimethylester (XII) 1.03 g, d. s. 40% d. Theorie.

1.872 mg Sbst.: 6.25 ccm n_{20} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Ber. Alkoxy-O 26.82. Gef. Alkoxy-O 26.75.

19. Heinz Hunsdiecker: Beiträge zur Kenntnis makrocyclischer Ringsysteme, III. Mittel.: Die Synthese des Zibetons (Teil I).

[Aus d. Laborat. d. Chem. Fabrik Dr. Vogt & Co., Köln-Braunfeld.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1942.)

Zur Synthese vielgliedriger Polymethylenketone stehen zurzeit drei verschiedene Verfahren zur Verfügung, und zwar:

1. Die thermische Zersetzung dicarbonsaurer Salze, insbesondere des Thoriums und der seltenen Erden (L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz¹⁾).
2. Die intramolekulare Kondensation der Dinitrile mit anschließender Verseifung und Spaltung der hierbei entstehenden cyclischen Ketimide (K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger²⁾).
3. Die Cyclisierung der Metallverbindungen der Halogenacyl-essigester mit darauf folgender Ketonspaltung³⁾.

Das erste Verfahren, das in den Händen Ruzickas und seiner Mitarbeiter zu den bekannten, grundlegenden Ergebnissen führte, ist in präparativer Hinsicht heute als überholt zu betrachten, da insbesondere das zweite, aber auch das dritte Verfahren wesentlich bessere Ausbeuten liefern. Vor allem der Dinitril-Ringschluß konnte von seinen Entdeckern bis in alle Einzelheiten durchgearbeitet werden⁴⁾. Ihre Leistungsfähigkeit haben die letztgenannten Verfahren u. a. durch die Synthese des *racem.* Muscons beweisen können. Die einfache und ergiebige Herstellung der praktisch wie theoretisch interessierenden Ketone mit großer Ringgliederzahl ist damit in vielen Fällen mehr eine Frage der bequemen Gewinnung der Ausgangsmaterialien als der Gestaltung der Schlußphase, nämlich des Ringschlusses selbst geworden.

Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß das Zibeton, der Geruchsträger des Zibets, bis heute noch nicht synthetisch erhalten werden konnte, fehlt

¹⁾ Helv. chim. Acta 9, 249 [1926].

²⁾ A. 504, 94 [1933].

³⁾ H. Hunsdiecker, B. 75, 1190 [1942].

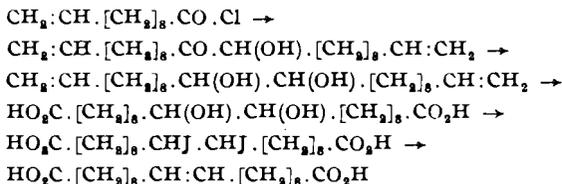
⁴⁾ K. Ziegler u. R. Aurnhammer, A. 513, 43 [1934].

doch ein auch praktisch gangbarer Weg zu den Ausgangsmaterialien. Als solche kommen für die Cyclisationsverfahren 1 und 2 eine Octadecen-(9)-disäure-(1.18) bzw. deren Nitril, für die Cyclisierung nach 3 ein 18-Halogen-octadecen-(11)-on-(3)-säure-(1)-methylester in Frage.

Während diese Verbindungen bis vor kurzem noch unbekannt waren, gelang L. Ruzicka⁵⁾ und Mitarbeitern bereits vor einiger Zeit die Darstellung einer Heptadecen-(8)-disäure-(1.17). Sie erhielten diese Säure auf folgendem Wege. Durch Kondensation von Azelainsäurehalbester mit Eisenspänen nach A. Grün⁶⁾ bildete sich in schlechter Ausbeute eine Heptadecanon-(9)-disäure-(1.17), die nach Reduktion zur Oxysäure und anschließender Wasserabspaltung zu ungesättigten Dicarbonsäuren führte. Ähnlich ließen sich auch die entsprechenden Säuren mit 19 Kohlenstoffatomen darstellen. Diese ungesättigten Säuren wurden dann zu einem Cyclohexadecenon bzw. Cyclooctadecenon cyclisiert. Eine analoge Herstellung der symmetrischen ungesättigten Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen mußte dagegen auf Schwierigkeiten stoßen, da die Gewinnung der entsprechenden Ketosäure nach Grün kaum durchführbar ist.

Außerdem würden sich hier bei der Wasserabspaltung aus der Oxysäure notwendig Gemische ungesättigter Säuren mit verschiedener Lage der Doppelbindungen bilden. Eigene Versuche hierzu führten zwar zu einer glatten Synthese aller gewünschten Ketodicarbonsäuren, und zwar durch Kondensation der zinkorganischen Verbindungen aus Jodfettsäureestern⁷⁾ mit Dicarbonsäurehalbesterchloriden, scheiterten aber an den im weiteren Verlauf der Arbeit sich ergebenden Schwierigkeiten.

Wie L. Ruzicka⁸⁾ und Mitarbeiter kürzlich mitteilten, war ihnen bei weiteren Versuchen zu diesem Thema insofern ein erheblicher Erfolg beschieden, als sie zunächst einmal Dioxy-Verbindungen mit zentraler und vicinaler Lage der Oxygruppen bei gleichzeitiger Reaktionsfähigkeit der Kettenenden darstellen konnten. So gewannen sie das Dokosadien-(1.21)-diol-(11.12) aus Undecylensäure durch Acyloin-Kondensation und anschließende Hydrierung nach Meerwein-Ponndorf. Durch oxydative Spaltung der Doppelbindungen entstehen hieraus zwei Eikosan-diol-disäuren, die nach Überführung in die Dijodsäuren und anschließender Abspaltung des Jods mit Zink die gewünschten symmetrischen Eikosen-disäuren mit zentraler Lage der Doppelbindung lieferten (vergl. das folgende Formelschema).



Ähnlich konnten auch die beiden *cis-trans*-isomeren Octadecen-(9)-disäuren-(1.18) gewonnen werden.

⁵⁾ Helv. chim. Acta **15**, 1464 [1932].

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 296 657, 296 677 (C. **1917** I, 293, 611).

⁷⁾ Vergl. H. Hunsdiecker, H. Erlbach u. E. Vogt, Dtsch. Reichs-Pat. 722 467 (C. **1943** I, 91).

⁸⁾ Helv. chim. Acta **25**, 604, 1086 [1942].

Auch im Laboratorium von K. Ziegler sind inzwischen Versuche zur Herstellung eines für die Zibeton-Synthese brauchbaren Ausgangsmaterials unternommen worden, wie L. Ruzicka mitteilt. Durch elektrolytische Reduktion des Azelain-aldehydsäureesters konnten einige Prozente einer 9.10-Dioxy-octadecandisäure-(1.18) erhalten werden, die dann über die Brom-Verbindung eine symmetrische Octadecandisäure vom Schmp. 67—68° lieferten.

Wie bereits in der I. Mitteilung⁹⁾ dieser Reihe erwähnt, sind die in meinem Laboratorium unternommenen Versuche zur Synthese des Zibetons von Erfolg gekrönt gewesen. Eine kurze Mitteilung über die hierbei eingeschlagenen Wege erfolgte bereits an anderer Stelle⁹⁾. Die Arbeiten sind nunmehr im wesentlichen abgeschlossen, so daß eine ausführliche Schilderung der Versuche gegeben werden kann.

Auf der Suche nach einem geeigneten Ausgangsmaterial zur Zibeton-synthese stieß ich bei Durchsicht der Literatur auf eine Arbeit von W. Nagel¹⁰⁾, in der dieser einer im Schellack in erheblichen Mengen vorkommenden Säure, der Aleuritinsäure, die Konstitution einer 9.10.16-Trioxo-palmitinsäure zuerteilt. In späteren Arbeiten hat dann W. Nagel zusammen mit W. Mertens¹¹⁾ weitere Beweise für die Richtigkeit dieser Formel erbringen können.

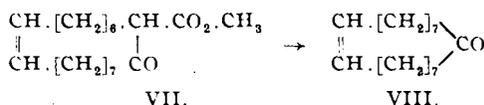
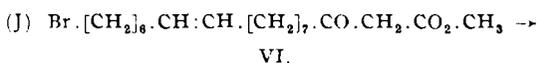
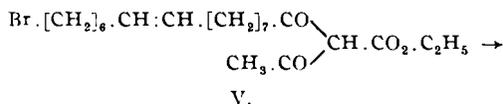
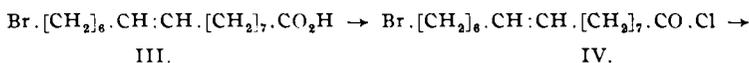
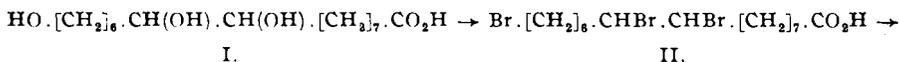
Wie sich bald zeigte, stellt die Aleuritinsäure (I) ein in mehrfacher Hinsicht ideales, leicht zu beschaffendes Ausgangsmaterial zur Synthese ungesättigter Ringsysteme dar. Sie läßt sich durch vorsichtiges Erwärmen mit Eisessig-Bromwasserstoff in eine 9.10.16-Tribrom-palmitinsäure (II) überführen. Diese ergibt beim Behandeln mit Zinkstaub eine 16-Brom-hexadecen-(9)-säure-(1) (III), die nun ihrerseits nach zwei Richtungen weiter verarbeitet werden kann. Einerseits läßt sich nach der in der I. Mitteil. geschilderten Arbeitsweise über das Säurechlorid IV und den entsprechenden ω -Bromacyl-acetessigester (V) der 18-Brom-octadecen-(11)-on-(3)-säure-(1)-methylester (VI) ohne Schwierigkeiten darstellen (1. Weg). Andererseits gibt ihr Ester durch Malonestersynthese eine Tricarbonsäure aus der durch Erhitzen eine Octadecen-(9)-disäure-(1.18) vom Schmp. 99° entsteht (2. Weg). Die gleiche Säure hat inzwischen auch L. Ruzicka (l. c.) nach seinem Verfahren dargestellt. Die Cyclisierung führt dann nach beiden Wegen zu einem der beiden möglichen Raumisomeren des Zibetons (VIII).

Die Aleuritinsäure enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Es ist also eine Anzahl stereoisomerer Säuren zu erwarten, von denen einige bereits hergestellt werden konnten (vgl. eine spätere Mitteilung). Die natürlich vorkommende Säure soll als β -Aleuritinsäure bezeichnet werden. Beim Austausch ihrer OH-Gruppen gegen Brom ist den bisherigen Erfahrungen zu Folge mit einem Konfigurationswechsel zu rechnen. Dementsprechend soll die aus β -Aleuritinsäure entstehende Tribrom-Verbindung als α -Tribrom-palmitinsäure, die hieraus dargestellten ungesättigten Verbindungen, soweit sie Hauptprodukte sind, als α -Formen bezeichnet werden. Endprodukte dieser Reihe wären also ein α -18-Brom-octadecen-(11)-on-(3)-

⁹⁾ H. Hunsdiecker, Naturwiss. 30, 587 [1942].

¹⁰⁾ B. 60, 605 [1927].

¹¹⁾ B. 74, 976 [1941].



säure-(1)-methylester bzw. ein α -Octadecen-(9)-disäure-(1.18)-dinitril und schließlich ein α -Zibeton¹²⁾. Aller Voraussicht nach handelt es sich bei der α -Reihe um *trans*-Verbindungen. Die konfigurativen Verhältnisse werden in den folgenden Mitteilungen bei Schilderung der Verbindungen der β -Reihe besprochen.

Die anschließenden Ausführungen beschränken sich auf die Beschreibung der Synthese des α -Zibetons nach dem ersten Reaktionsweg.

Die β -Aleuritinsäure konnte nach Angaben W. Nagels¹³⁾ aus ungebleichtem Schellack durch Behandeln mit 5-n. Kalilauge in etwa 14—16-proz. Ausbeute gewonnen werden. Die α -Tribrompalmitinsäure entstand hieraus durch Erwärmen mit Eisessig-Bromwasserstoff in fast quantitativer Ausbeute. Die Abspaltung der vicinalen Bromatome mit aktiviertem Zink verlief recht glatt, und zwar bei Verwendung von Methyl- oder Äthylalkohol als Verdünnungsmittel unter starker Selbsterwärmung, in Aceton-Lösung dagegen erst nach längerem Kochen. Die α -Brom-hexadecensäure fällt hierbei als in der Kälte schwer lösliches, leicht zu reinigendes Zinksalz aus. Die Ausbeute an bei 41—42° schmelzender Säure betrug bei verschiedenen Ansätzen zwischen 60—75% der Theorie. In den Mutterlaugen vom Umkrystallisieren des Zinksalzes reichert sich das Salz der raumisomeren Brom-hexadecensäure an. Seine Menge scheint von den bei der Herstellung der Tribrom-palmitinsäure gewählten Versuchsbedingungen etwas abhängig zu sein. Das Chlorid der α -Brom-hexadecensäure liefert über die nicht weiter gereinigte Acetessigester-Verbindung durch Behandeln mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung ein Estergemisch, aus dem durch Krystallisation der reine α -Brom-ketoester VI und durch anschließende Behandlung der Mutterlaugen mit Kupferacetat dessen Cu-Verbindung in einer Gesamtausbeute von 60—70% (auf III berechnet) isoliert werden konnte.

Die Kennzahlen dieses Brom-ketoesters wie der entsprechenden Jodverbindung wechselten bei einzelnen Ansätzen z. Tl. ziemlich erheblich. Bei den ersten Versuchen

¹²⁾ Ich habe mich mit dieser Kennzeichnung bewußt der Bezeichnungsweise Ruzickas angeschlossen, um einen Vergleich der beiderseitigen Angaben zu erleichtern.

¹³⁾ Vgl. C. Harries u. W. Nagel, Wiss. Veröff. Siemens-Werken 1, 178 [1922].

entstanden Produkte mit um 7° bzw. 17° tieferen Schmelzpunkten als bei späteren Ansätzen, bei denen größere Erfahrung im Hinblick auf die Behandlung der verschiedenen Stoffe vorlag. Als Grund für die wechselnden Schmelzpunkte muß die Möglichkeit einer teilweisen Konfigurationsänderung in Erwägung gezogen werden. Hiermit in Übereinstimmung entstanden aus den tiefer schmelzenden Halogen-ketoestern Zibetonpräparate, die in ihren Eigenschaften deutlich von den aus höher schmelzenden Zwischenprodukten erhaltenen Präparaten abwichen (vgl. eine folgende Mitteilung). Andererseits darf nicht übersehen werden, daß bei allen β -Ketosäureestern eine Verschiebung des Keto-Enol-Gleichgewichts auch mit einer gleichzeitigen Änderung der physikalischen Eigenschaften, also auch des Schmelzpunkts, verbunden sein wird. Für eine derartige Erklärung sprechen auch folgende Beobachtungen. Der Schmelzpunkt eines 15-Brom-pentadecanon-(3)-säure-(1)-esters war nach etwa dreimonatigem Aufbewahren von 47° auf 40° gesunken. Auch frisch hergestellte Präparate der gleichen Substanz zeigten Schmelzpunktunterschiede von mehreren Graden. Beim Acetessigester sind bekanntlich noch weit größere Differenzen vor längerer Zeit beschrieben worden.

Der Ringschluß des in die Jodverbindung verwandelten Brom-ketoesters verläuft recht glatt. Die Ausbeuten an noch nicht ganz reinem Cyclisationsprodukt schwanken zwischen 85 und 90%, wenn etwa 0.05 g je Stde. zu 4 l Methyl-äthyl-keton und 500 g Kaliumcarbonat gegeben wurden. Aber selbst als die Eintragungsgeschwindigkeit in Folge eines apparativen Fehlers einmal ungewollt wesentlich erhöht wurde (etwa 0.35 g je Stde. zu 900 ccm Keton), wobei das Eintragen der Substanz noch sehr unregelmäßig und stoßweise erfolgte, konnte fast 72% der theoretisch zu erwartenden Ausbeute an cyclischem Ester erhalten werden.

Zur Spaltung des Cyclisationsproduktes war die sonst verwandte 80-proz. Schwefelsäure naturgemäß nicht anwendbar. Andere Säuren oder Säuregemische ergaben unbefriedigende Resultate. Verdünnte methylalkoholische Kalilauge führte dagegen zu einer glatten Ketonspaltung, wobei lediglich Spuren von Dicarbonsäure erhalten wurden.

Das so gewonnene, über das Semicarbazon gereinigte α -Zibeton stellt eine campherartige Masse dar, die zu einer sehr viscosen Flüssigkeit schmilzt. Seine physikalischen Kennzahlen sind folgende: Schmp. 37.5—38.5°, Sdp._{0.8} 150°, d_4^{20} 0.9135.

Das in schönen Blättchen krystallisierende Semicarbazon schmilzt bei 190—191°.

Durch Behandeln mit katalytisch erregtem Wasserstoff läßt sich das α -Zibeton leicht in Cycloheptadecanon vom Schmp. 64—64.5° überführen.

Fräulein Erika Barge habe ich für ihre unermüdliche Hilfe bei Durchführung der Versuche zu danken.

Beschreibung der Versuche.

β -Aleuritinsäure (I).

Den Angaben Nagels¹⁴⁾ (l. c.) folgend habe ich zunächst alle ätherlöslichen Bestandteile des ungebleichten Schellacks entfernt und dann erst aus dem unlöslichen Anteil die β -Aleuritinsäure als Kaliumsalz abgeschieden. Der Ätherverbrauch ist jedoch ein recht erheblicher; folgende Arbeitsweise erwies sich als die einfachste und billigste.

¹⁴⁾ Ich bin Hrn. Nagel für die Überlassung von Aleuritinsäure zu großem Dank verpflichtet.

250 g Schellack wurden in 600 ccm 5-n. Kalilauge bei Zimmer-temperatur unter gelegentlichem Umrühren gelöst. Nach etwa halbtägigem Stehenlassen hatte sich aus der violettbraunen Lösung das Kaliumsalz der β -Aleuritinsäure ausgeschieden, das durch eine große Glasfilternutsche abfiltriert und mit 5-n. Kalilauge gewaschen wurde. Nach dem Behandeln mit kaltem Wasser hinterblieb ein Rückstand, der vermutlich die sonst durch Äther-Extraktion dem Schellack entzogenen Bestandteile enthielt. Das klare Filtrat wurde angesäuert, die ausgeschiedene Säure getrocknet und aus Äthylacetat umkrystallisiert. Ausb. an reiner Säure 35 g. Schmp. 99—100°.

0.3112 g Sbst.: 10.25 ccm 0.1-n. NaOH.

$C_{16}H_{32}O_6$. Ber. Äquiv.-Gew. 304. Gef. Äquiv.-Gew. 304.

α -9.10.16-Tribrom-palmitinsäure (II).

12 g β -Aleuritinsäure wurden mit 182 g 14.5-proz. Eisessig-Bromwasserstoff 4 Stdn. auf 80—100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure wurde der dunkle Rückstand in Äther aufgenommen und mit Aktivkohle entfärbt. Die äther. Lösung hinterließ nach dem Eindampfen 18.7 g rohe, hellgelbe Tribromsäure (theor. 19.5 g). Diese ergab bei der Titration das bereits annähernd richtige Äquiv.-Gew. 482 statt 493. Bei längerem Aufbewahren schieden sich aus der rohen Tribrompalmitinsäure Krystalle ab, die, aus Methanol bei —20° umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von etwa 33° hatten, und deren Analyse für das Vorliegen einer schon ziemlich reinen Tribromsäure sprachen.

0.1177 g Sbst.: 0.1318 g AgBr. — 0.1470 g Sbst.: 2.95 ccm 0.1-n. NaOH.

$C_{16}H_{28}O_2Br_3$. Ber. Br 48.63, Äquiv.-Gew. 493. Gef. Br 47.65, Äquiv.-Gew. 498.

α -16-Brom-hexadecen-(9)-säure-(1) (III).

In Vorversuchen wurden zunächst die günstigsten Bedingungen zur Abspaltung vicinaler Bromatome, und zwar bei der flüssigen 9.10-Dibromstearinsäure ermittelt. Natriumjodid in Aceton führte nicht zu glatter Halogenabspaltung. Mit Zinkstaub und Alkohol erhielt ich dagegen bei vorsichtigem Arbeiten ohne weiteres die erwartete Ölsäure. Andererseits war eine 15-Brom-pentadecansäure gegen Zinkstaub unter den gleichen Versuchsbedingungen praktisch indifferent. Danach war zu erwarten, daß das endständige Bromatom der Tribrompalmitinsäure bei Abspaltung der vicinalen Bromatome im Molekül verbleiben würde, was der Versuch bestätigte.

35 g Zinkstaub wurden mit 400 ccm Methanol und etwa 1 ccm Eisessig-Bromwasserstoff kurz aufgeköcht und nach dem Abkühlen 53.2 g rohe α -Tribrompalmitinsäure zugegeben. Die meist sofort, sonst aber nach kurzem Anwärmen einsetzende Reaktion wurde durch Kühlen gemäßigt. Nach dem Abklingen wurde noch heiß filtriert und das im Filtrat sich ausscheidende Zinksalz nach Eiskühlung abgenutscht. Es konnte durch Umkrystallisieren aus Methanol leicht gereinigt werden und ergab bei der Spaltung mit Salzsäure 22 g der gewünschten ungesättigten Bromfettsäure (61% d. Th.). Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 41—42°. Sdp.₁ 199°.

0.1533 g Sbst.: 4.61 ccm 0.1-n. NaOH.

$C_{16}H_{28}O_2Br$. Ber. Äquiv.-Gew. 333. Gef. Äquiv.-Gew. 332.

Zinksalz.

4.215 mg Sbst.: 8.090 mg CO₂, 2.910 mg H₂O. — 0.0890 g Sbst.: 0.0460 g AgBr. —
0.1083 g Sbst.: 0.0262 g ZnNH₄PO₄.

(C₁₆H₂₈O₂Br)₂Zn. Ber. C 52.63, H 7.74, Br 21.90, Zn 8.96.

Gef. „ 52.35, „ 7.72, „ 22.00, „ 8.87.

Methylester. Schmp. 0°. Sdp.₂ 179°. d₄²⁰: 1.0856.

0.3504 g Sbst.: 0.1884 g AgBr.

C₁₇H₃₁O₂Br. Ber. Br 23.02. Gef. Br 22.90.

α-18-Brom-octadecen-(11)-on-(3)-säure-(1)-methylester (VI).

32.7 g (0.099 Mole) α-16-Brom-hexadecen-(9)-säure-(1) wurden mit Thionylchlorid in das Säurechlorid IV verwandelt und dieses nach Entfernung des überschüssigen SOCl₂ mit Äther verdünnt zur Natriumverbindung von 2.6 g (0.113 Grammatome) Metall und 14.5 g (0.112 Mole) Acetessigeste gegeben. Nach 2-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler wurde mit angesäuertem Eiswasser zersetzt, ausgeäthert und alle leichter flüchtigen Bestandteile bei 130° im Hochvak. abdestilliert. Der Destillationsrückstand (V) ließ sich mit einer Lösung von 2.6 g Natrium in 100 ccm Methanol in bekannter Weise innerhalb 5 Stdn. spalten und wurde dann wie üblich aufgearbeitet. Das Estergemisch (34 g) wurde 3-mal aus der 2—3-fachen Menge eines Gemisches von 2 Tln. Methanol und 1 Tl. Methyl-äthyl-keton umkrystallisiert. Ausb. 9.4 g. Schmp. 32.5—33.7°. Weitere Mengen etwas weniger reinen Produktes ließen sich aus den Mutterlaugen über das Cu-Salz isolieren. Die gesamte Ausbeute betrug bei verschiedenen Ansätzen zwischen 60—70% d. Theorie.

0.1178 g Sbst.: 0.0564 g AgBr.

C₁₉H₃₃O₃Br. Ber. Br 20.53. Gef. Br 20.37.

Durch Umsetzen mit Natriumjodid in Aceton entstand hieraus die Jodverbindung, Schmp. 51—52°. Auf gelegentlich beobachtete abweichende Schmelzpunkte ist bereits verwiesen worden.

4.915 mg Sbst.: 9.445 mg CO₂, 3.510 mg H₂O. — 7.030 mg Sbst.: 3.798 mg AgJ.

C₁₉H₃₃O₃J. Ber. C 52.27, H 7.63, J 29.10. Gef. C 52.41, H 7.99, J 29.20.

α-Zibeton-carbonsäuremethylester (VII).

2.80 g des Jod-ketoesters wurden innerhalb 60 Stdn. wie üblich zu einer siedenden Aufschlammung von 500 g Kaliumcarbonat in 4 l Methyl-äthyl-keton gegeben und anschließend noch 24 Stdn. gekocht. Nach dem Aufarbeiten wurden die Kondensationsprodukte des Lösungsmittels durch Schütteln mit 15-proz. Ameisensäure entfernt und die hierin unlöslichen Anteile destilliert. Sdp._{0.3} 153°. Ausb. 1.70 g (86% d. Th.). Der sehr zähflüssige Ester erstarrte auch bei längerem Aufbewahren in der Kälte nicht. Es muß jedoch mit einem Krystallisieren gerechnet werden, da auch der in der ersten Mitteilung dieser Reihe als flüssig bezeichnete Cyclotetradecanon-carbonsäureester nach etwa 6-monatigem Aufbewahren erstarrte und nach dem Abpressen auf einem Tonteller bei 37—38° schmolz. Die Analyse des α-Zibeton-carbonsäureesters ergab einen um etwa 1% zu hohen Kohlenstoffgehalt.

4.995 mg Sbst.: 13.740 mg CO₂, 4.710 mg H₂O.

C₁₉H₃₂O₃. Ber. C 73.96, H 10.47. Gef. C 75.02, H 10.55.

α -Zibeton (VIII).

1 g α -Zibeton-carbonsäuremethylester wurde mit einer Lösung von 2 g KOH in 2 ccm H_2O und 30 ccm Methanol innerhalb von 4 Tagen kalt verseift, anschließend in angesäuertes Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand im Hochvak. destilliert. Sdp._{0.8} 150°. Ausb. 0.70 g (86% d. Th.). Das ölige in der Kälte erstarrende Destillat wurde über das Semicarbazon gereinigt und schmolz dann bei 37.5—38.5°. d_4^{20} 0.9135.

5.105 mg Sbst.: 15.210 mg CO_2 , 5.545 mg H_2O .

$C_{17}H_{30}O$. Ber. C 81.53, H 12.08. Gef. C 81.30, H 12.16.

Semicarbazon: Schmp. 190—191°.

4.190 mg Sbst.: 10.790 mg CO_2 , 4.060 mg H_2O . — 3.225 mg Sbst.: 0.3998 ccm N_2 (21°, 724 mm).

$C_{18}H_{33}ON_3$. Ber. C 70.29, H 10.82, N 13.68. Gef. C 70.23, H 10.84, N 13.71.

Cycloheptadecanon.

Das α -Zibeton nahm in alkohol. Lösung mit Pt als Katalysator 1 Mol. Wasserstoff auf. Nach dem Aufarbeiten und Umkrystallisieren des Reduktionsproduktes aus Methanol wurden schöne Nadeln vom Schmp. 64—64.5° erhalten.

4.510 mg Sbst.: 13.350 mg CO_2 , 5.210 mg H_2O .

$C_{17}H_{32}O$. Ber. C 80.88, H 12.78. Gef. C 80.77, H 12.92.

20. E. Clar: Die Synthesen des 3.4,8.9-Dibenz-tetraphens und des 1.2,7.8-Dibenz-tetracens und ihre Absorptionsspektren (Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate XXXVII. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1942.)

In der XXXII. Mitteilung¹⁾ konnte auf den merkwürdigen Anellierungseffekt hingewiesen werden, der zu beobachten ist, wenn bei linearen Kohlenwasserstoffen ein Teil der Ringe parallel zur linearen Anellierungsrichtung verschoben ist. Es entstehen so halbzahlige p -Reihen, deren Glieder sich um $\frac{1}{2}$ in der Ordnungszahl unterscheiden. Um nun zu sehen, welche Änderungen bei weiterer angularer Anellierung auftreten, wurde die Synthese des unbekanntes 3.4,8.9-Dibenz-tetraphens (III)²⁾ ausgearbeitet.

Als das bequemst zugängliche Ausgangsmaterial erschien das [2-Methylnaphthyl-(1)]-phenanthryl-(2)-keton (I), das leicht aus Phenanthren-carbonsäurechlorid und 2-Methyl-naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden kann. Da aber die Pyrolyse dieses Ketons nicht nur zum 3.4,8.9-Dibenz-tetraphen (III), sondern auch zum 1.2,7.8-Dibenz-tetracen (IV) führen kann, also mit einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen gerechnet werden mußte, war es unnötig von reinem Keton I auszugehen, es konnte ebenso gut ein Gemisch der Ketone I und II verwendet werden. Ein solches Gemisch läßt sich leicht erhalten, wenn man nach der Arbeits-

¹⁾ E. Clar, B. 73, 599 [1940].

²⁾ Nomenklatur s. E. Clar, B. 72, 2137 [1939].