

HERMANN STETTER und HORST RAUHUT

Über spirocyclische Ketalen verschiedener Ringgröße

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. August 1958)

Ausgehend von den Äthylenketalen von Ketodicarbonsäureestern wurden durch Lithiumalanat-Reduktion die Äthylenketalen der Dihydroxyketone erhalten. Diese erleiden bei Zugabe von katalytischen Mengen Säure eine sehr leicht verlaufende Umketalisierung unter Abspaltung von Äthylenglykol und Bildung spirocyclischer Ketalen vom Oxeton-Typ. Die Herstellung solcher bicyclischer Ketalen mit verschiedenen Ringgrößen wird beschrieben. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf diese Ketalen wurden die entsprechenden Dibromketone erhalten.

Die große Tendenz von γ - und δ -Hydroxy-aldehyden und Ketonen zur Ausbildung von Cyclohalbacetalen¹⁾ läßt für solche Dihydroxyketone, bei welchen beide Hydroxylgruppen in γ - oder δ -Stellung zur Carbonylgruppe stehen, die Ausbildung sehr stabiler, bicyclischer Ketalen der Formel IV erwarten.

Von diesen spirocyclischen Ketalen ist, ausgehend von rein aliphatischen Dihydroxyketonen, bisher nur das Ringsystem des 1.6-Dioxa-spiro[4.4]nonans (Oxetons) (IV; $n = m = 2$) bekannt geworden²⁾. Ähnliche bicyclische Ketalgruppierungen finden sich bei den Spirostanol-Glykosiden³⁾. Ferner gehören hierhin noch einige weitere Ringsysteme der aromatischen Reihe⁴⁾. Fast alle diese bicyclischen Ketalen zeigen eine hohe Stabilität der Ketalbindung.

Die bisherigen Darstellungsmethoden sind spezieller Art. Es war das Ziel dieser Arbeit, einen einfachen, allgemein anwendbaren Weg zur Herstellung solcher Ketalen verschiedener Ringgröße auszuarbeiten und die Stabilität in Abhängigkeit von der Ringgröße zu untersuchen.

Als allgemein mit guter Ausbeute anwendbares Darstellungsprinzip erwies sich ein Weg ausgehend von den entsprechenden Ketodicarbonsäureestern (I). Im ersten Schritt der Reaktionsfolge wurden die Äthylenketalen der Ester (II) hergestellt, aus denen durch Lithiumalanat-Reduktion die Äthylenketalen der Dihydroxyketone (III) leicht zugänglich sind. Diese erleiden bei Zugabe von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure eine Umketalisierung unter Abspaltung von Äthylenglykol und Bildung der gesuchten spirocyclischen Ketalen (IV).

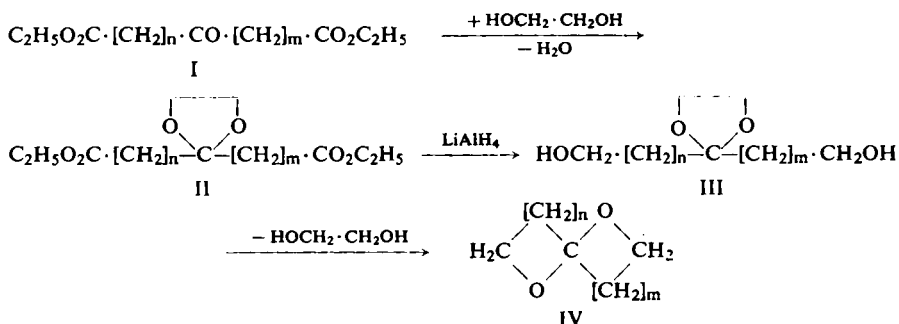
¹⁾ Vgl. B. HELFERICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1123 [1919] und folgende.

²⁾ R. FITTIG, Liebigs Ann. Chem. **267**, 197 [1892]; J. VOLHARD, ebenda **267**, 78 [1928]; E. GRANICHTÄDTEN und F. WERNER, Mh. Chem. **22**, 333 [1901]; H. HART und O. E. CURTIS JR., J. Amer. chem. Soc. **78**, 112 [1956].

³⁾ H. LETTRÉ, H. H. INHOFFEN und R. TSCHESCHE, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Enke-Verlag, Stuttgart 1954, Bd. I, S. 208.

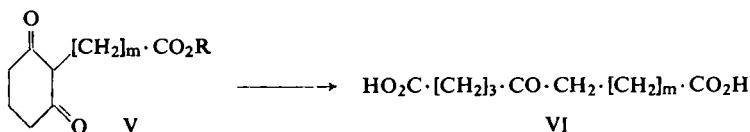
⁴⁾ D. VORLÄNDER und P. WEINSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1124 [1923]; H. DECKER und H. FELSER, ebenda **41**, 2997 [1908]; Liebigs Ann. Chem. **364**, 37 [1908]; A. LÖWENBEIN und W. KATZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1377 [1926]; R. KUHN, H. R. HENSEL und D. WEISER, Liebigs Ann. Chem. **611**, 83 [1958].

Auf diesem Wege wurde 1.6-Dioxa-spiro[4.4]nonan (Oxeton) (IV; $n = m = 2$), ausgehend von dem Äthylenketal des γ -Keto-pimelinsäure-diäthylesters (II; $n = m = 2$) in einer Gesamtausbeute von 73% d. Th. gewonnen.

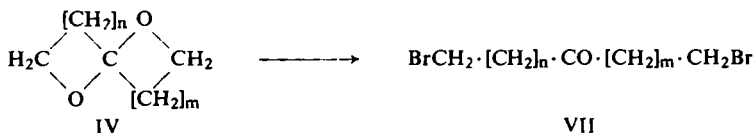


Die bisher noch unbekanntenen Spiroketale 1.6-Dioxa-spiro[4.5]decan (IV; $n = 2$, $m = 3$) und 1.7-Dioxa-spiro[5.5]undecan (IV; $n = m = 3$) wurden auf die gleiche Weise, ausgehend von γ -Keto-korksäure-diäthylester (I; $n = 2$, $m = 3$) und δ -Keto-azelain-säure-diäthylester (I; $n = m = 3$) glatt erhalten.

Die Herstellung der γ -Keto-korksäure (VI; $m = 1$), die bereits früher⁵⁾ durch Säurespaltung von [2.6-Dioxa-cyclohexyl]-essigsäure-äthylester (V; $m = 1$) mit Alkali erhalten wurde, konnte dadurch wesentlich verbessert und vereinfacht werden, daß an Stelle von Alkali konstant siedende Salzsäure verwendet wurde. Auch in anderen Fällen erwies sich die Säurespaltung von alkylierten Cyclohexandionen-(1.3) mit Salzsäure der alkalischen Spaltung überlegen. So konnte die δ -Keto-azelainsäure (VI; $m = 2$), die durch alkalische Spaltung von β -[2.6-Dioxa-cyclohexyl]-propionsäure-äthylester (V; $m = 2$) überhaupt nicht zugänglich ist, ebenfalls durch Spaltung mit Salzsäure ohne Schwierigkeiten erhalten werden.



Diese neuen Spiroketale zeigen die gleiche hohe Stabilität der Ketalbindung, wie sie früher beim Oxeton beobachtet wurde. Durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure konnten 1.8-Dibrom-octanon-(4) (VII; $n = 2$, $m = 3$) und 1.9-Dibrom-nonanon-(5) (VII; $n = m = 3$) erhalten werden. Diese Ketalsspaltung wurde im Falle des Oxetons schon früher⁶⁾ beschrieben.



⁵⁾ H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. 85, 61 [1952].

⁶⁾ R. FITTIG, Liebigs Ann. Chem. 267, 197 [1892]; C. MANNICH und P. SCHUMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2306 [1936]; H. E. BURDICK und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 56, 438, 2498 [1934]; K. ALEXANDER, L. S. HAFNER und L. E. SCHNIEPP, ebenda 73, 2725 [1951].

Ein weiteres Spiroketal mit einem Siebenring, das 1.7-Dioxa-spiro[5.6]dodecan (IV; $n = 3$, $m = 4$) wurde, ausgehend von δ -Keto-sebacinsäure (VI; $m = 3$), deren Darstellung aus γ -[2.6-Dioxo-cyclohexyl]-buttersäure-methylester (V; $m = 3$)⁷⁾ durch Verwendung von Salzsäure zur Hydrolyse ebenfalls verbessert werden konnte, hergestellt. Die Spaltung mit Bromwasserstoffsäure ergab hier 1.10-Dibrom-decanon-(5) (VII; $n = 3$, $m = 4$).

Dagegen verlief der Versuch zur Herstellung eines bicyclischen Ketals mit Vierring, ausgehend von β -Keto-pimelinsäure-diäthylester (I; $n = 1$, $m = 3$) ergebnislos. Bei Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure zum Äthylenketal des Heptandiol-(1.7)-ons-(3) (III; $n = 1$, $m = 3$) trat starke Dunkelfärbung unter Verharzung ein. Es konnte nur eine sehr geringe Menge destillierbarer Flüssigkeit erhalten werden, die Permanganat stark entfärbt. Wahrscheinlich ist in diesem Falle die Ausbildung einer Vinylketon-Struktur gegenüber der bicyclischen Ketalbildung bevorzugt.

Wir danken der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, und den FARBWERKEN HOECHST für Chemikalien. Der eine von uns (H. R.) ist der Firma HENKEL & CIE., Düsseldorf, für die ihm gewährte Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Ketodicarbonsäure-diäthylester (I)

β -Keto-pimelinsäure-diäthylester (I; $n = 1$, $m = 3$): Herst. nach der Lit.-Vorschrift⁸⁾.

γ -Keto-pimelinsäure-diäthylester (I; $n = m = 2$): Herst. nach der Lit.-Vorschrift⁹⁾.

γ -Keto-korksäure-diäthylester (I; $n = 2$, $m = 3$): 65 g [γ -[2.6-Dioxo-cyclohexyl]-essigsäure-äthylester (V; $m = 1$)⁵⁾ werden mit 300 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert die γ -Keto-korksäure (VI; $m = 1$) in fast farblosen Kristallen aus. Nach dem Abkühlen im Eisbad werden die Kristalle abgetrennt. Aus der Mutterlauge erhält man nach dem Einengen noch eine weitere, kleine Menge der Säure. Ausb. 55 g (89 % d. Th.), Schmp. 131–132°. Die Säure fällt in hoher Reinheit an, so daß sich ein weiteres Umkristallisieren aus Wasser erübrigt.

Zur Veresterung werden 100 g der Säure mit 150 ccm 99-proz. Äthanol, 300 ccm Benzol und 10 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Erkalten rührt man 1 Stde. intensiv mit 30 g Natriumhydrogencarbonat, filtriert und fraktioniert nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Ausb. 111 g (85.5 % d. Th.), Sdp.₁₃ 188°.

$C_{12}H_{20}O_5$ (244.3) Ber. C 59.00 H 8.25 Gef. C 59.03 H 8.44

δ -Keto-azelainsäure-diäthylester (I; $n = m = 3$): 90 g β -[2.6-Dioxo-cyclohexyl]-propionsäure-äthylester (V; $m = 2$), hergestellt durch MICHAEL-Addition von Dihydroresorcin an Acrylsäure-äthylester¹⁰⁾, werden mit 350 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch kristallisiert beim Abkühlen und nach dem Einengen der Mutterlauge die δ -Keto-azelainsäure (VI; $m = 2$) aus. Ausb. 78 g (90.9 % d. Th.), Schmp.

⁷⁾ H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. 86, 693 [1953].

⁸⁾ J. H. HUNTER und J. A. HOGG, J. Amer. chem. Soc. 71, 1924 [1949]; L. BIRKOFER und J. STORCH, Chem. Ber. 86, 32 [1953].

⁹⁾ W. S. EMERSON und R. I. LONGLEY, Org. Syntheses 33, 25 [1953].

¹⁰⁾ H. STETTER und M. COENEN, Chem. Ber. 87, 869 [1954].

110° (aus Wasser). Die Säure erweist sich als identisch mit der in der Lit.¹¹⁾ beschriebenen, die auf anderem Wege erhalten wurde.

Zur Herstellung des Esters werden 100 g δ -Keto-azelainsäure wie oben verestert. Ausb. 123 g (96.3 % d. Th.), Sdp.₁₃ 194°. Dieser Ester wurde bereits auf anderem Wege hergestellt¹²⁾.

δ -Keto-sebacinsäure-diäthylester (*I*; $n = 3$, $m = 4$): 22 g γ -[2,6-Dioxo-cyclohexyl]-buttersäure-methylester (*V*; $m = 3$)⁷⁾ werden mit 100 ccm konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen und Einengen der Mutterlauge erhält man 20.6 g (91.9 % d. Th.) δ -Keto-sebacinsäure (*VI*; $m = 3$) vom Schmp. 116° (aus Wasser).

Zur Herstellung des Esters werden 58.4 g der Säure, 125 ccm 99-proz. Äthanol, 250 ccm Benzol und 10 ccm konz. Salzsäure 12 Stdn. am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in den vorhergehenden Beispielen. Ausb. 65.3 g (88.8 % d. Th.), Sdp._{0.3} 160°, Sdp.₁₁ 200–201°. Der Ester ist identisch mit dem in der Lit.¹²⁾ beschriebenen, der auf andere Weise erhalten wurde.

Herstellung der Äthylenketale der Ketodicarbonsäure-diäthylester (*II*)

Äthylenketal des β -Keto-pimelinsäure-diäthylesters (*II*; $n = 1$, $m = 3$): 95.8 g β -Keto-pimelinsäure-diäthylester (*I*; $n = 1$, $m = 3$), 28.4 g Äthylenglykol, 100 ccm Benzol und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure werden 25 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt, wobei 5.5 ccm Wasser (ber. 7.5 ccm) abgeschieden werden. Die erkaltete Lösung wird mit 100 ccm Benzol verdünnt, einmal mit 100 ccm konz. wäßrigem Ammoniak, 3 mal mit je 100 ccm verd. Ammoniaklösung und schließlich mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Filtrieren destilliert man das Lösungsmittel ab und destilliert das Ketal i. Vak. Ausb. 70.0 g (61.3 % d. Th.), Sdp._{0.01} 120°.

C₁₃H₂₂O₆ (274.3) Ber. C 56.92 H 8.08 Gef. C 57.01 H 8.00

Äthylenketal des γ -Keto-pimelinsäure-diäthylesters (*II*; $n = m = 2$): 191 g γ -Keto-pimelinsäure-diäthylester (*I*; $n = m = 2$), 56.6 g Äthylenglykol, 300 ccm Benzol und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure werden 12 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt, wobei sich 16.1 ccm Wasser abscheiden. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Ausb. 195 g (85.7 % d. Th.), Sdp._{0.005} 104–106°, Sdp.₁₀ 175°.

C₁₃H₂₂O₆ (274.3) Ber. C 56.92 H 8.08 Gef. C 56.91 H 7.99

Äthylenketal des γ -Keto-korksäure-diäthylesters (*II*; $n = 2$, $m = 3$): 104.2 g γ -Keto-korksäure-diäthylester (*I*; $n = 2$, $m = 3$), 28.5 g Äthylenglykol, 120 ccm Benzol und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden 6 Stdn. unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt, wobei sich 8.2 ccm Wasser abscheiden. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Ausb. 102 g (82.9 % d. Th.), Sdp.₁₂ 197°.

C₁₄H₂₄O₆ (288.3) Ber. C 58.32 H 8.39 Gef. C 58.53 H 8.41

Äthylenketal des δ -Keto-azelainsäure-diäthylesters (*II*; $n = m = 3$): 120.5 g δ -Keto-azelainsäure-diäthylester (*I*; $n = m = 3$), 31.5 g Äthylenglykol, 100 ccm Benzol und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden 6 Stdn. am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, wobei sich 9.5 ccm Wasser abscheiden. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Ausb. 117.5 g (83.3 % d. Th.), Sdp.₁₅ 207°.

C₁₅H₂₆O₆ (302.4) Ber. C 59.58 H 8.67 Gef. C 59.78 H 8.78

¹¹⁾ H. V. PECHMANN und N. V. SIDGWICK, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3816 [1904]; P. BRUYLANTS, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 9, 38 [1923].

¹²⁾ N. J. LEONARD und W. E. GOODE, J. Amer. chem. Soc. 72, 5404 [1950].

Äthylenketal des δ -Keto-sebacinsäure-diäthylesters (II; $n = 3, m = 4$): 51.5 g δ -Keto-sebacinsäure-diäthylester (I; $n = 3, m = 4$), 12.9 g Äthylenglykol, 100 ccm Benzol und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure werden wie oben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 54 g (91.3 % d. Th.), Sdp._{0.5} 161°.

$C_{16}H_{28}O_6$ (316.4) Ber. C 60.74 H 8.92 Gef. C 60.98 H 8.88

Herstellung der Äthylenketale der Dihydroxyketone (III)

Äthylenketal des Heptandiol-(1.7)-ons-(3) (III; $n = 1, m = 3$): Einer Lösung von 7.5 g Lithiumalanat in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man innerhalb von 7 Stdn. unter Rühren und gelindem Sieden eine Lösung von 36.3 g II ($n = 1, m = 3$) in 225 ccm absol. Tetrahydrofuran zutropfen. Man rührt dann noch eine weitere Stde., läßt über Nacht stehen und hydrolysiert mit 14.5 ccm Wasser unter Rühren. Nun erhitzt man noch 1½ Stdn. unter Rückfluß, läßt erkalten und saugt von dem Hydroxydniederschlag ab. Dieser Niederschlag wird noch 3 mal mit je 150 ccm Tetrahydrofuran ausgezogen. Die vereinigten Filtrate werden durch Destillation eingengt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 22.5 g (89.4 % d. Th.), Sdp._{0.01} 140° (Badtemp. 195°).

$C_9H_{18}O_4$ (190.2) Ber. C 56.82 H 9.54 Gef. C 56.88 H 9.31

Äthylenketal des Heptandiol-(1.7)-ons-(4) (III; $n = m = 2$): 30 g Lithiumalanat, gelöst in 750 ccm absol. Tetrahydrofuran, fügt man innerhalb von 9 Stdn. 164 g II ($n = m = 2$), gelöst in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran, zu und hydrolysiert mit 60 ccm Wasser. Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung wie im ersten Beispiel. Ausb. 89.3 g (78.5 % d. Th.), Sdp._{0.01} 142° (Badtemp. 180–185°).

$C_8H_{18}O_4$ (190.2) Ber. C 56.82 H 9.54 Gef. C 56.54 H 9.92

Äthylenketal des Octandiol-(1.8)-ons-(4) (III; $n = 2, m = 3$): 10 g Lithiumalanat, gelöst in 665 ccm absol. Tetrahydrofuran, fügt man innerhalb von 8 Stdn. 49.5 g II ($n = 2, m = 3$), gelöst in 115 ccm absol. Tetrahydrofuran, zu und hydrolysiert mit 18.5 g Wasser. Durchführung und Aufarbeitung wie im ersten Beispiel. Ausb. 34 g (98.7 % d. Th.), Sdp._{0.5} 167°.

$C_{10}H_{20}O_4$ (204.3) Ber. C 58.80 H 9.87 Gef. C 58.69 H 9.92

Äthylenketal des Nonandiol-(1.9)-ons-(5) (III; $n = m = 3$): 9 g Lithiumalanat, gelöst in 600 ccm absol. Tetrahydrofuran, fügt man innerhalb von 8 Stdn. 50.3 g II ($n = m = 3$), gelöst in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran, zu und hydrolysiert mit 17 ccm Wasser. Durchführung und Aufarbeitung wie im ersten Beispiel. Ausb. 35 g (96.4 % d. Th.), Sdp._{0.7} 175°.

$C_{11}H_{22}O_4$ (218.3) Ber. C 60.52 H 10.16 Gef. C 60.51 H 10.35

Äthylenketal des Decandiol-(1.10)-ons-(5) (III; $n = 3, m = 4$): 9 g Lithiumalanat, gelöst in 660 ccm absol. Tetrahydrofuran, fügt man innerhalb von 8 Stdn. 52.4 g II ($n = 3, m = 4$), gelöst in 150 ccm absol. Tetrahydrofuran, zu und hydrolysiert mit 17.3 ccm Wasser. Durchführung und Aufarbeitung wie im ersten Beispiel. Ausb. 37 g (96.3 % d. Th.), Sdp.₁ 186°.

$C_{12}H_{24}O_4$ (232.3) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.20 H 10.71

Herstellung der spirocyclischen Ketale (IV)

1.6-Dioxa-spiro[4.4]nonan (Oxeton) (IV; $n = m = 2$): 40.9 g III ($n = m = 2$) werden 10 Min. mit 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure auf 40–45° erwärmt. Beim Abkühlen tritt Phasentrennung ein in Äthylenglykol und Oxeton. 9.5 g Oxeton werden direkt erhalten, 16 g nach Extraktion der schwereren Äthylenglykol-Phase mit Ligroin (Sdp. 60–70°). Es werden 12.5 g Äthylenglykol zurückgewonnen. Ausb. 25.5 g (92.6 % d. Th.), Sdp.₇₃₀ 159° (nach Trocknen über KOH); n_D^{20} 1.4485, d_4^{20} 1.0320.

1.6-Dioxa-spiro[4.5]decan (IV; n = 2, m = 3): 14.7 g *III*(n = 2, m = 3) werden, wie im ersten Beispiel beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 9.3 g (90.9 % d. Th.), Sdp.₇₅₀ 172–173°, Sdp.₁₅ 61°, n_D^{20} 1.4552, d_4^{20} 1.0197.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.41 H 9.87

1.7-Dioxa-spiro[5.5]undecan (IV; n = m = 3): 15.9 g *III*(n = m = 3) werden, wie im ersten Beispiel beschrieben, zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Ausb. 9.9 g (87.0 % d. Th.), Sdp.₇₅₀ 193°, n_D^{20} 1.4634, d_4^{20} 1.0167.

$C_9H_{16}O_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.18 H 10.43

1.7-Dioxa-spiro[5.6]dodecan (IV; n = 3, m = 4): 34 g *III*(n = 3, m = 4), 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 40 ccm Ligroin (Sdp. 60–70°) werden 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Ligroin-Phase wird noch heiß abgetrennt und über Kaliumhydroxyd getrocknet. Der hellbraune Rückstand wird noch 3 mal je 4 Stdn. mit siedendem Ligroin extrahiert, die Ligroin-Phase wird jedesmal heiß abgetrennt und mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausb. 21.5 g (86.3 % d. Th.), Sdp.₁₂ 97°, Schmp. 13°. n_D^{20} 1.4711, d_4^{20} 1.0073.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 Gef. C 70.60 H 10.78

Versuch zur Umketalisierung von III(n = 1, m = 3): 12.9 g *III*(n = 1, m = 3) wurden in der gleichen Weise, wie im ersten Beispiel beschrieben, zur Reaktion gebracht. Es wurde keine Phasentrennung beobachtet. Eine vorsichtig durchgeführte Vakuumdestillation ergab eine kleine Menge (2.9 g, Sdp.₁₀ ca. 50°) Destillat, das Permanganat stark entfärbte und sehr leicht polymerisierte. Der Rückstand verharzte.

Herstellung der Dibromketone (VII)

Allgemeine Vorschrift: 0.05 Mol des spirocyclischen *Ketals IV* werden im Ölbad (Badtemperatur 142°) 5–6 Stdn. mit 20 ccm 66-proz. *Bromwasserstoffsäure* unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das braune Öl in 50 ccm Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wird mit wenig Diphosphorpentoxyd 2 Stdn. bei 0° getrocknet, filtriert, unter Schütteln mit Calciumoxyd entsäuert, abermals filtriert und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Die *Dibromketone* werden durch Vakuumdestillation gereinigt. Frisch destilliert sind sie farblose Flüssigkeiten, die sich nach einiger Zeit gelb und schließlich violett verfärben und dann stark sauer reagieren.

1.8-Dibrom-octanon-(4) (VII; n = 2, m = 3): Aus *1.6-Dioxa-spiro[4.5]decan (IV; n = 2, m = 3)*. Ausb. 69.5 % d. Th., Sdp._{0.6} 122–123°.

$C_8H_{14}Br_2O$ (286.0) Ber. C 33.59 H 4.93 Br 55.88 Gef. C 33.80 H 5.18 Br 55.89

1.9-Dibrom-nonanon-(5) (VII; n = m = 3): Aus *1.7-Dioxa-spiro[5.5]undecan (IV; n = m = 3)*. Ausb. 61.2 % d. Th., Sdp._{0.6} 142°.

$C_9H_{16}Br_2O$ (300.1) Ber. C 36.02 H 5.38 Br 53.27 Gef. C 36.19 H 5.38 Br 53.40

1.10-Dibrom-decanon-(5) (VII; n = 3, m = 4): Aus *1.7-Dioxa-spiro[5.6]dodecan (IV; n = 3, m = 4)*. Ausb. 60.5 % d. Th., Sdp.₁ 155°, Schmp. 28–29°.

$C_{10}H_{18}Br_2O$ (314.1) Ber. C 38.24 H 5.78 Br 50.89 Gef. C 38.54 H 5.86 Br 50.98