

befreit, in Äther aufgenommen und nach Abdestillation des Äthers an Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III chromatographiert. Schmp. 102° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.85 H 7.43 Gef. C 75.79 H 7.78

1.2.3.4.11.12-Hexahydro-12-methoxy-dibenzdioxan (XX): Nach der Chromatographie besaß die 2. Frakt. laut Mikroanalyse die Summenformel $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Reinigung von unbekannter Substanz: 1 g Ketal wurde mit 20 ccm n_{10} HCl und 5 ccm Methanol 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Die Chromatographie an Al_2O_3 der Aktivitätsstufe III mit Benzol und Eluieren durch Benzol und Äther ergab zwei Hauptfraktionen. Die 1. Frakt., erhalten durch Eluieren mit Benzol, kristallisierte und war das Ketal XX. Die 2. Frakt., erhalten durch Eluieren mit Äther, konnte nicht identifiziert werden. Die Ketonprobe mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin war positiv. Ausb. an Ketal XX: 0.6 g, Schmp. $64-68^\circ$, n_D^{20} 1.542. Die nochmalige Verseifung mit n_{10} HCl unter gleichen Bedingungen ergab nur unwesentliche Substanzverluste.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (220.3) Ber. C 70.88 H 7.32 Gef. C 71.29 H 7.41

D.

150 g Cumol ergaben nach 360stdg. Begasung unter gleichen Bedingungen wie Tetralin nur 10–12 g Umsetzungsprodukt, davon 50% undestillierbaren Rückstand. Der Anteil von Acetophenon, bestimmt als 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 247° , betrug 12–15%.

Zersetzung von Cumolhydroperoxyd: 20 g 60-proz. käufliches Cumolhydroperoxyd wurde tropfenweise in eine siedende Lösung von 250 ccm absol. Methanol und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure gegeben. Nach dem Zutropfen und Abkühlen wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, das Methanol abdestilliert und der erhaltene Rückstand destilliert. Die quantitative Bestimmung des Acetophenons nach dem Abdestillieren des Cumols (6–7 g) ergab, berechnet auf 12 g Cumolhydroperoxyd, ca 15% (1.4 g).

WILLI ZIEGENBEIN

Über die Faworski-Umlagerung von α -Brom- und α,α' -Dibrom-cyclododecanon

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 4. Mai 1961)

Aus α -Brom-cyclododecanon wird mit alkoholischem Alkalihydroxyd Cycloundecancarbonsäure erhalten, mit wäßrigem 1-Hydroxy-cyclododecanon-(2). α,α' -Dibrom-cyclododecanon liefert sowohl mit wäßrigem als auch mit alkoholischem Alkalihydroxyd Cycloundecen-(1)-carbonsäure und mit Alkali-alkoholat deren Ester. Aus der Cycloundecen-(1)-carbonsäure wird durch Decarboxylierung Cycloundecen hergestellt.

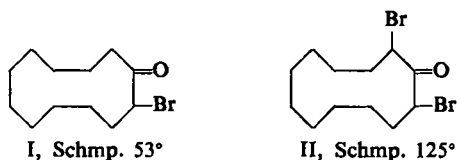
Wir haben im Rahmen der Chemie des Cyclododecatriens die bei cyclischen α -Halogenketonen unter Ringverengung verlaufende Faworski-Umlagerung, ausgehend von α -Brom- und α,α' -Dibrom-cyclododecanon, bearbeitet. Diese Ringverengungsreaktion

erschien uns untersuchenswert, weil sie hier auf ein Keton der mit manchen Besonderheiten ausgestatteten „mittleren Ringe“ angewendet werden konnte, und weil die Umlagerung sich im Gebiet des Ringbildungsminimums abspielen müßte. Ferner sollte sich auf diese Weise ein einfacher Weg zum C₁₁-Ring erschließen lassen.

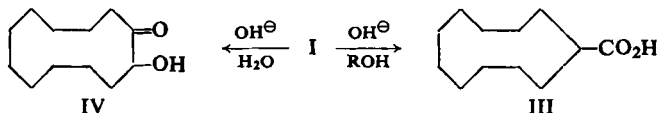
Gut untersucht ist diese Reaktion an cyclischen α -Halogenketonen mit 4 und 6 bis 10 Kohlenstoffatomen. Die Ausbeuten an Carbonsäuren des nächstniederen Ringes liegen dabei zwischen 40 bis 90%¹⁾. Bei den entsprechend dihalogenierten cyclischen Ketonen gelingt die Faworski-Umlagerung mit den 6-, 7- und 8-Ringketonen¹⁾, hingegen hat man aus dem α,α - oder α,α' -Dibrom-cyclononanon unter Bedingungen, die die Faworski-Umlagerung bewirken, das $\Delta^{8,9}$ -Hydrindenon-(1) erhalten. Es kommt hier also zu einer transannularen Reaktion²⁾. Auch das α,α - oder α,α' -Dibrom-cyclodecanon liefert nicht das erwartete Reaktionsprodukt. Aus dem Umsetzungsgemisch isolierte man *trans*-Decalon-(1) und $\Delta^{9,10}$ -Octalon-(1)²⁾.

Wie wir fanden, verläuft die Ringverengungsreaktion im Falle der α -Mono- und α,α' -Dihalogen-cyclododecanone glatt, und zwar mit den bromierten Ketonen besser als mit den chlorierten.

Die Mono- und Dibromierung des Cyclododecanons gelingt unter Belichtung in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel in guter Ausbeute. Sowohl das α -Brom- (I) als auch das α,α' -Dibrom-cyclododecanon (II) ist gut kristallisiert.



Die Umlagerung verläuft mit I am besten mit Alkalihydroxyd in Isopropylalkohol. Dabei erhält man die Cycloundecancarbonsäure (III) mit über 60% Ausbeute. Wird die Reaktion jedoch mit wäßrigem Alkalihydroxyd durchgeführt, so entsteht als Hauptprodukt das 1-Hydroxy-cyclododecanon-(2) (IV). IV war identisch mit einer auf anderem Wege hergestellten Vergleichssubstanz³⁾. Hingegen erfolgt die Umlagerung von II zur Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1) (V) sowohl mit wäßrigem als auch mit alkoholischem Alkalihydroxyd. Man erhält V in einer Ausbeute von über 70% d. Th. Mit Alkalimethylat in Methanol kann der Methylester von V gewonnen werden.



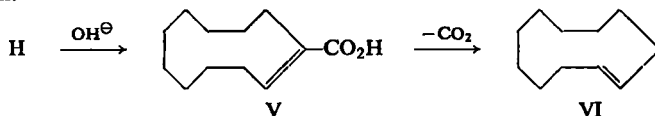
Die Hydrierung der Säure V führt zu III, der oxydative Abbau mit sodaalkal. Permanganatlösung ergibt Sebacinsäure. Durch katalytische Decarboxylierung von V ist das schon auf anderem, jedoch wesentlich umständlicherem Wege hergestellte

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung „Die Faworski-Umlagerung von Halogenketonen“, A. S. KENDE, *Org. Reactions* 11, 261 [1960]; s. a. J. M. CONIA und J. L. RIPOLL, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 251, 1071 [1960].

²⁾ K. SCHENKER und V. PRELOG, *Helv. chim. Acta* 36, 896 [1953].

³⁾ W. DITTMANN, unveröffentl. Versuche aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Chem. Werke Hüls AG.

Cycloundecen (VI⁴⁻⁶) erhältlich, allerdings als Isomerengemisch mit überwiegendem *trans*-Anteil.



Frau Dr. T. GÖSSL und Herrn G. PEITSCHER danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren, die in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr.) wiedergegeben werden sollen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α -Brom-cyclododecanon (I): Einer Lösung von 93 g frisch destilliertem oder umkristallisiertem *Cyclododecanon* vom Schmp. 60–61° in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man unter Belichten mit einer 250-Watt-Lampe (Mischlicht) und Rühren eine Lösung von 80 g *Brom* in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen und kühlt so, daß die Temperatur von 30–35° nicht überschritten wird. Das Lösungsmittel wird bis auf einen Rest von 50–70 ccm im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Kolbeninhalt gut abgesaugt. Als Filtrerrückstand verbleiben 94 g (71.5% d. Th.) schon verhältnismäßig reinen *α -Brom-cyclododecanons*. Nach Umkristallisieren aus Äthylacetat erhält man weiße feine Nadeln, Schmp. 53°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{BrO}$ (261.2) Ber. C 55.17 H 8.12 Br 30.60 Gef. C 55.18 H 8.17 Br 30.90

α '-Dibrom-cyclododecanon (II): Einer Lösung von 93 g *Cyclododecanon* in 500 ccm über P_2O_5 destilliertem Tetrachlorkohlenstoff läßt man bei maximal 30° unter Rühren und Belichten eine Lösung von 160 g *Brom* in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen. Danach verdampft man das Lösungsmittel i. Vak. bis auf einen Rest von ca. 50 ccm und saugt den Kolbeninhalt gut ab. Es verbleiben 145 g (83.5% d. Th.) schon recht reines *II* (Schmp. 122–123°). Man wäscht mit Äther, saugt scharf ab und entfernt die Ätherreste im Vakuumexsikkator an der Wasserstrahlpumpe. Man erhält 115 g (66% d. Th.) in weißen Nadeln vom Schmp. 125°. Aus der Mutterlauge lassen sich noch 19 g (11%) der Substanz gewinnen.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}$ (339.8) Ber. C 42.40 H 5.92 Br 47.10 Gef. C 42.78 H 6.13 Br 47.45

Cycloundecan-carbonsäure (III): Man trägt nach und nach 26 g *I* unter Rühren in eine Lösung von 22 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Isopropylalkohol ein und hält die Reaktionsmischung 2 Stdn. unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgetrieben, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert (Ätherauszug A). Die wäßrige Phase stellt man mit verd. Schwefelsäure schwach sauer und extrahiert mit Äther (Ätherauszug B). Beide Ätherauszüge werden nach dem Trocknen über Natriumsulfat vom Äther befreit. Dabei verbleibt beim Abdampfen des Äthers aus A ca. 1 g einer flüssigen, nicht näher untersuchten Substanz. Der Ätherauszug B liefert nach Destillation bei 150–157°/1–1.5 Torr 13.0 g (65% d. Th.) *III*. Bei der Redestillation geht die Säure bei 154–156°/1 Torr (191 bis 193°/18 Torr) über. n_D^{20} 1.4896.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Säurezahl 283 Gef. C 72.65 H 11.06 Säurezahl 282

1-Hydroxy-cyclododecanon-(2) (IV): 36 g *I* werden nach und nach in eine Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 90 ccm Wasser eingetragen und während 2 Stdn. auf 75° erhitzt. Nach dem

⁴) K. ZIEGLER, H. SAUER, L. BRUNS, H. FROITZHEIM-KÜHLBORN und J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 122 [1954].

⁵) R. W. FAWCETT und J. O. HARRIS, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 2673.

⁶) V. PRELOG und V. BOARLAND, *Helv. chim. Acta* **38**, 1776 [1955].

Erkalten wird ausgeäthert, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgesaugt. Es verbleiben 20 g (78.6% d. Th.) *IV* als rohes Kristallinat. Nach Umkristallisieren aus Äthylacetat werden weiße Kristalle vom Schmp. 75° erhalten. Der Misch-Schmelzpunkt mit einer auf anderem Wege hergestellten Vergleichssubstanz war ohne Depression³⁾.

$C_{12}H_{22}O_2$ (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Carbonylzahl 283
Gef. C 72.90 H 11.16 Carbonylzahl 260

Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1) (V): Man trägt 22 g *II* in kleinen Anteilen in 90 g 10-proz. wäßrige Kaliumhydroxydlösung ein, rührt die Mischung bei Raumtemperatur, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist, und erhöht nach ca. 30 Min. die Temperatur allmählich auf 75°, die unter Rühren 2 Stdn. beibehalten wird. Nach dem Erkalten wird die alkalische Reaktionsmischung mehrmals ausgeäthert und der wäßrige Anteil mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Man schüttelt die schwach saure, wäßrige Lösung mehrmals mit Äther aus, trocknet den Ätherextrakt mit Natriumsulfat, filtriert und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Man erhält 9 g (71% d. Th.) *Säure V* (Schmp. 136–137°), die nach Umkristallisieren aus Äthylacetat bei 140° schmilzt. Die Verbindung entfärbt Kaliumpermanganatlösung in Eisessig.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27 O 16.30 Säurezahl 285
Gef. C 73.05 H 10.33 O 16.24 Säurezahl 286

Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester: In eine Lösung von 6 g Natrium in 75 ccm wasserfreiem Methanol werden unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 20 g *II* eingetragen. Dabei wird gelegentlich gekühlt. Anschließend erhitzt man 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird das Methanol im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, der Rückstand in verd. Schwefelsäure eingerührt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers im Wasserstrahlvakuum wird der verbleibende flüssige Rückstand (9 g) i. Vak. destilliert. Bei 150–161°/22 Torr erhält man 7 g (56% d. Th.) des Esters, der bei der Redestillation bei 144–146°/22 Torr übergeht. n_D^{20} 1.4942.

$C_{13}H_{22}O_2$ (210.3) Ber. C 74.24 H 10.54 Verseif.-Zahl 266.5
Gef. C 73.92 H 10.55 Verseif.-Zahl 272

Cycloundecancarbonsäure (III) aus V: 5 g *Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1) (V)* werden in 80 ccm Methanol gelöst und in Gegenwart von 1 g Raney-Nickel bei 100° und unter 150 at Wasserstoffdruck hydriert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Entfernen des Lösungsmittels wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Bei 189–195°/18 Torr gehen 4 g eines fast farblosen Öles über. Die Redestillation liefert ein farbloses Öl, das bei 191–193°/18 Torr destilliert. n_D^{20} 1.4895. Säurezahl ber. 283, gef. 282. Die IR-Absorptionsspektren von III aus I und dem Hydrierungsprodukt aus V sind identisch.

Cycloundecen (VI) (mit W. LANG): 100 g Bimsstein (Korndurchmesser 3–4 mm) werden in einer Glasstöpselflasche mit 20 ccm Wasserglaslösung geschüttelt, bis die Oberfläche gleichmäßig benetzt ist. Dann werden 20 g Zinkoxydpulver hinzugefügt und durch Schütteln auf dem Bimsstein verteilt. Der so hergestellte, noch feuchte Katalysator⁷⁾ wird in ein Quarzrohr von 35–45 cm Länge und 1–1.5 cm Durchmesser eingefüllt, das langsam auf ca. 350° erhitzt wird. Nach genügendem Trocknen (wenn kein Wasser mehr entweicht) gibt man portionsweise 60 g der geschmolzenen *Säure V* auf. Das Reaktionsprodukt wird unterhalb des Rohres in einer gekühlten Vorlage gesammelt und mit Äther aufgenommen. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit verd. Natriumcarbonatlösung wird die nicht umgesetzte Säure *V* extrahiert und nach Ansäuern wiedergewonnen (36 g, entspr. 60%). Die Ätherschicht wird

⁷⁾ H. DÖRRIES und H. POMMER, Dtsch. Bundes-Pat. 1084258 v. 26. 3. 58/30. 6. 1960, Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.

mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Bei 82–87°/12 Torr destillieren 8 g VI (entspr. 43 % d. Th.). n_D^{20} 1.4824 (Lit.^{4,6}): 1.4814 bis 1.4825). Das IR-Spektrum weist die Substanz als ein *cis-trans*-Isomerengemisch des Cycloundecens mit überwiegender *trans*-Gehalt^{4,6} aus.

C₁₁H₂₀ (164.3) Ber. C 86.76 H 13.24 Gef. C 86.74 H 13.02

RUDOLF HÜTTEL, WALTER SCHWARZ¹⁾ und FRITZ WUNSCH²⁾ Über Di- und Tri-pyrazolyl-carbinole

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Die Darstellung einiger Di- und Tri-pyrazolyl-carbinole wird beschrieben. Diese Verbindungen neigen nicht zur Wasserabspaltung unter Methenbildung; ihre Lösungen in Säuren sind farblos.

Di- und Tri-pyrryl-carbinole sind — soweit wir wissen — nicht beständig und gehen durch Wasserabspaltung in die farbigen Pyrromethene, in saurer Lösung in die tiefer farbigen Methensalze über^{3,4}). Nach K. J. BRUNINGS und A. H. CORWIN⁵⁾ sind jedoch Bis-[*N*-methyl-pyrryl]-carbinole noch bei pH 3.5–4 existenzfähig, in stärker saurer Lösung bilden aber auch sie farbige Methensalze.

Wir haben mit Hilfe der unlängst beschriebenen *N*-Methyl-pyrazolyl-lithium-Verbindungen⁶⁾ die folgenden *N*-Methyl-pyrazolyl-carbinole dargestellt und auf ihre Fähigkeit untersucht, in farbige Methenverbindungen oder farbige Salze überzugehen.

N-Methyl-pyrazolyl-carbinole

Verbindung	Schmp. °C	UV-Spektrum				Lösungsfarbe in	
		in Äthanol		i. konz. H ₂ SO ₄		Eisessig	H ₂ SO ₄
		m μ	log ϵ	m μ	log ϵ		
Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol	97.5–99	222.5	3.95	222.5 (317.5)	3.99 (1.99)	farbl.	farbl.
Bis-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol	107–107.5	217.5	4.09	226.0	4.12	farbl.	farbl.
Phenyl-bis-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol	175	265.0	3.44	253.0	3.42	farbl.	farbl.
Tris-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol	205	217.5	4.26	225.0	4.18	farbl.	farbl.
Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(4)]-carbinol	136	219.0	4.20	227.5	4.25	farbl.	farbl.
Diphenyl-[1-methyl-pyrazolyl-(5)]-carbinol ⁶⁾	163	265.0	2.51	440.0	4.44	farbl.	orange
		259.0	2.64	370.0	4.37		
		254.0	2.55	270.5	3.55		
		264.0	2.63	292.5	4.10	farbl.	fast farbl.
		257.5	2.71	226.0	4.17		
		252.5	2.65				

¹⁾ Dissertat. Univ. München, 1961.

²⁾ Diplomarb. Univ. München, 1958.

³⁾ A. TREIBS, E. HERRMANN, E. MEISSNER und A. KUHN, Liebigs Ann. Chem. **602**, 183 [1957].

⁴⁾ A. TREIBS und K. HINTERMEIER, Liebigs Ann. Chem. **605**, 35 [1957].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **64**, 593 [1942].

⁶⁾ R. HÜTTEL und M. E. SCHÖN, Liebigs Ann. Chem. **625**, 55 [1959].