

209. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.(43. Mitteilung¹).**Ein Herstellungsverfahren für vielgliedrige Cyclanone²**

von V. Prelog, L. Frenkiel, Magrit Kobelt und P. Barman.

(11. VII. 47.)

Für Studien in der Reihe der vielgliedrigen Ringverbindungen haben wir Cyclanone mit 9–12 Ringgliedern benötigt, die nach den bisher üblichen Verfahren für die Herstellung vielgliedriger Cyclanone nur sehr schwer zugänglich waren.

Vor einigen Jahren wurde in einer Patentschrift von *V. L. Hansley*³) beschrieben, dass sich α, ω -Dicarbonsäure-ester in heissem Xylol mit flüssigem, feinverteiltem Natrium zu cyclischen Acyloinen kondensieren lassen. Nach den Angaben der Patentschrift lässt sich z. B. aus Dimethyl-sebacat das Cyclodecan-ol-on-(2) (Sebacoin) mit einer Ausbeute von 6,4% erhalten. Da 10-Ringe nach anderen Cyclisierungsverfahren mit viel geringeren Ausbeuten entstehen und die cyclischen Acyloine als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cyclanonen von Interesse waren, prüften wir das Verfahren von *Hansley* nach. Die Ausbeuten, welche in der Patentschrift von ihm angegeben sind, wurden beim Dispergieren des metallischen Natriums mit einer Kolloidmühle erreicht; in Ermangelung einer Kolloidmühle haben wir unter kräftigem Rühren gearbeitet und konnten feststellen, dass man auf diese Weise Ausbeuten bis etwa 43% der Theorie an rohem Cyclodecan-ol-on-(2) erhalten kann. Es ist hervorzuheben, dass die Reaktion keine besonders hohe Verdünnung verlangt, was eine grosse Vereinfachung gegenüber anderen in Betracht kommenden Cyclisierungsverfahren bedeutet, welche nach dem Verdünnungsprinzip⁴) arbeiten.

¹) 42. Mitt. Helv. **30**, 1465 (1947).

²) Als es sich vor einigen Monaten herausgestellt hatte, dass sich in meinem weiteren Mitarbeiterkreise sowohl *M. Stoll* im Laboratorium der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf (vgl. S. 1815, 1822, 1837 dieses Faszikels) als auch *V. Prelog* im Zürcher Laboratorium mit der Herstellung der cyclischen Acyloine und deren Umwandlung in Cyclanone unabhängig voneinander beschäftigen, wurde gleichzeitige Publikation der Ergebnisse beschlossen. Obwohl sich die Abhandlungen der beiden Arbeitsgruppen naturgemäss teilweise überschneiden, ergänzen sie sich andererseits in theoretischer und experimenteller Hinsicht und vervollständigen so unsere Kenntnisse dieses für die Chemie vielgliedriger Ringverbindungen ausserordentlich wichtigen Gebietes. *L. Ruzicka.*

³) *E. I. du Pont de Nemours and Co.*, USA. Pat. 2 228 268; C. **1941**, II, 1449.

⁴) *K. Ziegler* und Mitarb. A. **504**, 94 (1933); **513**, 43 (1934); *H. Hunsdiecker*, B. **75**, 1190 (1942).

Die Erklärung, warum der Ringschluss bei der Acyloin-Kondensation so glatt verläuft, liegt wahrscheinlich darin, dass es sich um eine heterogene Reaktion handelt, die sich an der Metalloberfläche abspielt.

Wir stellen uns den Vorgang ungefähr so vor, wie er in der Fig. 1 grob schematisch dargestellt ist¹⁾.

Die beiden endständigen, elektrophilen Kohlenstoffatome der α, ω -Dicarbonsäure reagieren mit der von Elektronen besetzten Oberfläche des Natriums und werden von ihr festgehalten (Phase I).

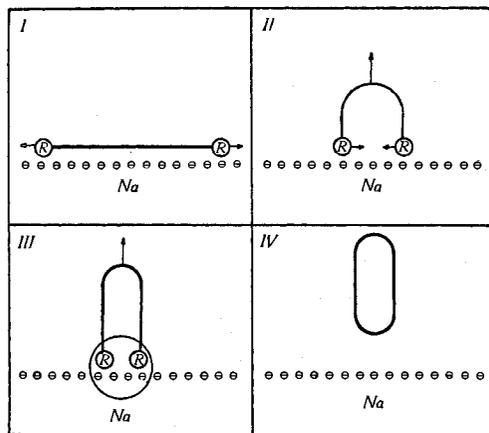
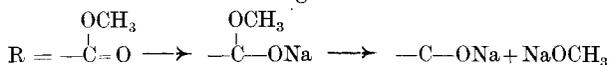


Fig. 1.



Soweit es die Beweglichkeit der Kohlenstoffkette erlaubt, können diese elektrophilen Kohlenstoffatome an der Metalloberfläche gleiten und sich einander nähern. Es wird dafür weniger Energie gebraucht als für die Abtrennung der Molekel von der Metalloberfläche. Die durch den Zusammenstoss mit den anderen Molekeln zugeführte Energie bewirkt deshalb die Annäherung der endständigen Kohlenstoffatome (Phase II) und schliesslich den Ringschluss (Phase III). Nach dem erfolgten Ringschluss besitzt die Molekel keine elektrophilen Zentren mehr und wird von der elektronenbesetzten Metalloberfläche nicht mehr festgehalten (Phase IV).

Wir haben zuerst die Methylester der α, ω -Dicarbonsäuren (I) mit 9–12 Kohlenstoffatomen der Acyloin-Kondensation unterworfen, um die sonst schwer erhältlichen Ringverbindungen mit 9–12 Ringgliedern herzustellen. Es wurden dabei die cyclischen Acyloine (IIa bzw. IIb) mit einer Ausbeute von etwa 30–65% der Theorie gewonnen. Noch bessere Ausbeuten lassen sich mit Estern der höheren Dicarbon-

¹⁾ Wir danken Hrn. Prof. Pl. A. Plattner für die anregende Diskussion.

säuren erhalten. Schon *Hansley* gibt an, dass man beim Arbeiten mit der Kolloidmühle aus Octadecan-1,18-disäure-dimethylester 44% an Cyclooctadecan-ol-on-(2) bekommen kann. Unter den im experimentellen Teil erwähnten Arbeitsbedingungen wurde eine Ausbeute von 81% der Theorie an rohem Cyclohexadecan-ol-on-(2) und 96% der Theorie an rohem Cycloeoicosan-ol-on-(2) erreicht. Im Vergleich zu den besten bisher bekannten Cyclisierungsverfahren ist der Unterschied in den Ausbeuten nicht so gross wie bei den 9- bis 12-gliedrigen Ringverbindungen, indem man nach *K. Ziegler* und *R. Aurnhammer*¹⁾ beim Schliessen des 16-Ringes 77% und beim Schliessen des 20-Ringes wenigstens 80% der theoretischen Ausbeute erzielen kann, während *H. Hunsdiecker*²⁾ beim Schliessen des 15-Ringes nach seinem Verfahren eine Ausbeute von 68% der Theorie erhielt. Die Acyloin-Kondensation besitzt jedoch gegenüber den erwähnten Verfahren den Vorteil der einfachen Ausföhrung und der leichten Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials.

Die bei der Kondensation von α, ω -Dicarbonsäure-estern mit Natrium erhaltenen cyclischen Acyloine wurden von den gleichzeitig entstandenen Polymerisationsprodukten durch Destillation im Vakuum abgetrennt. Die auf diese Weise gewonnenen Präparate waren mit kleinen Mengen der entsprechenden cyclischen α -Diketone (III) verunreinigt, welche wahrscheinlich durch Autoxydation entstanden sind. Um Produkte zu erhalten, die sich zur Isolierung der reinen Acyloine eignen, ist es notwendig, unter Sauerstoffausschluss zu arbeiten, wodurch auch andere Nebenreaktionen vermieden werden und die Ausbeute verbessert wird. Für viele Umsetzungen kann man jedoch die destillierten, mit α -Diketon verunreinigten „Acyloin-Fractionen“ direkt verwenden.

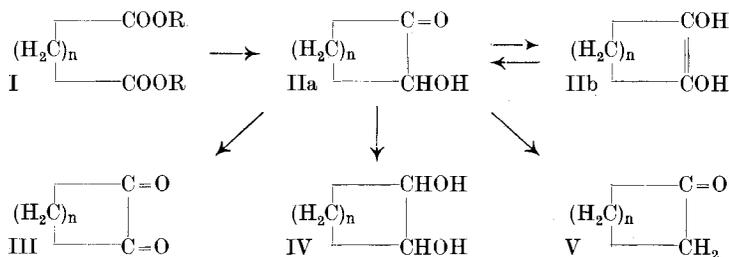
Aus den rohen cyclischen Acyloinen lassen sich leicht weitere vielgliedrige Ringverbindungen herstellen. Durch katalytische Hydrierung³⁾ mit Platinoxyd-Katalysator in Feinsprit gehen sie fast quantitativ in cyclische α -Glykole (IV) über; durch milde Oxydationsreaktionen lassen sich daraus die cyclischen α -Diketone (III) herstellen.

Die Überföhrung in Cyclanone (V) konnten wir am bequemsten durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in Eisessig durchföhren, wobei unter bestimmten Arbeitsbedingungen neben wenig cyclischen Kohlenwasserstoffen in guter Ausbeute die Cyclanone entstehen. Im experimentellen Teil ist die Herstellung von Cyclanonan, Cyclo-decanon, Cyclododecanon, Cyclotetradecanon, Cyclohexadecanon und

¹⁾ A. 513, 47 (1934). ²⁾ B. 75, 1201 (1942).

³⁾ Vgl. *D. D. Coffman* und *B. F. Paris*, *E. I. du Pont de Nemours and Co.*, USA. Pat. 2 212 151; C. 1941, I, 580, wo die Reduktion von Acyloinen mit *Raney-Nickel* bei erhöhtem Druck beschrieben ist.

Cycloekosanon beschrieben. Die auf diese Weise leicht zugänglich gewordenen Cyclanone dienten für weitere Untersuchungen in der Reihe der vielgliedrigen Ringverbindungen, über die wir in anderem Zusammenhange berichten werden.



Experimenteller Teil¹⁾.

Acyloin-Kondensation.

Die Reaktion wurde in einem mit dem „glas-col“ Heizmantel erwärmten 3 L-Fünfhalskolben durchgeführt. Der Kolben war mit einem wirkungsvollen Rührer, einem Rückflusskühler, einem Thermometer und einer Vorrichtung versehen, welche es erlaubte, die Lösung des Dicarbonsäure-esters langsam und kontinuierlich in das Reaktionsgemisch hineinzupressen²⁾. Durch ein Zuleitungsrohr konnte reiner sog. Glühlampenstickstoff in den Kolben eingeleitet werden; am Ende des Rückflusskühlers befand sich ein mit Xylol-Verschluss versehenes Gasableitungsrohr. Der Rührer war direkt mit einem Elektromotor gekoppelt und mit dem Quecksilberverschluss abgedichtet; er bestand aus einer starken, an einem Glasstab befestigten Spirale aus nichtrostendem Stahl.

Am Anfang der Operation wurde das Xylol in den Kolben eingefüllt und ein Teil davon durch einen statt des Rückflusskühlers angesetzten absteigenden Kühler abdestilliert, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus der Apparatur zu vertreiben. Während der Destillation wurde die Luft in der Apparatur mit reinem Stickstoff verdrängt. Den absteigenden Kühler ersetzte man darauf durch den Rückflusskühler und führte das gut von allen Krusten befreite Natrium (4 Mol) in den Kolben ein. Nachdem die gewünschte Temperatur eingestellt wurde, setzte man den Rührer in Bewegung und dispergierte das geschmolzene Natrium, worauf mit der Zugabe von Dicarbonsäure-ester begonnen wurde. Die Reaktionsdauer und -temperatur ist bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Zur Beendigung der Reaktion wurde nach erfolgter Zugabe des Esters noch eine kurze Zeit unter Rühren erhitzt.

Das nicht umgesetzte Natrium löste man darauf durch Zugabe von Methanol (0,4 Mol) auf und fügte dem Gemisch verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zu. Die von der sauren wässrigen Schicht abgetrennte Xylol-Lösung wurde mit Wasser, Natriumcarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Die zuerst übergehenden Fraktionen enthielten neben Xylol noch eine kleinere Menge des Acyloins, welche erst nach dem Abdestillieren des Xylois durch einen *Vigreux*-Aufsatz erfasst werden konnte. Die nach dem Xylol übergehende, mit cyclischem α -Diketon verunreinigte „Acyloin-Fraktion“ erstarrte meistens in der Vorlage und wurde für die Oxydations- und Reduktionsversuche direkt verwendet. Zur Charakterisierung wurden aus den rohen Acyloinen die 2,4-Dinitro-phenylosazone hergestellt.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ Vgl. K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, A. 504, 123 (1933).

Reduktion von cyclischen Acyloinen zu Cyclanonon.

In einem Schliffkolben mit Rückflusskühler wurden etwa 10 Teile des rohen Acyloins in 25 Teilen Eisessig gelöst und zu der Lösung 25 Teile Zinkwolle und 25 Teile konz. Salzsäure zugegeben. Dem Gemisch, welches in einem Ölbad auf 100° erhitzt wurde, fügte man dreimal in halbstündigen Abständen je 25 cm³ konz. Salzsäure zu. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Der Rückstand, welcher nach dem Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung zurückblieb, wurde entweder direkt mit einer alkoholischen Semicarbazid-acetat-Lösung in das Semicarbazon übergeführt oder zuerst durch fraktionierte Destillation in eine leichter flüchtige Kohlenwasserstoff-Fraktion und eine höher siedende Keton-Fraktion getrennt. Die Ausbeuten an Keton schwankten zwischen 65–80% der Theorie.

Cyclanonan-Derivate.

Cyclanonan-ol-on-(2). Ansatz: 139 g Azelainsäure-dimethylester in 80 cm³ Xylol, 59,9 g Natrium in 1400 cm³ Xylol. Reaktionsdauer 10½ + 2 Stunden bei 130–135°. Ausbeute: 29,4 g (29,5% der Theorie) „Acyloin-Fraktion“ vom Sdp. 12 mm 110–124°. Durch Umlösen aus Petroläther bei niedriger Temperatur wurden daraus farblose Krystalle vom Smp. 43° erhalten.

Cyclanonan-dion-(1,2). Das aus der „Acyloin-Fraktion“ hergestellte Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazon) bildete aus Methanol rote Krystalle vom Smp. 250–251°.

3,802 mg Subst. gaben 6,827 mg CO₂ und 1,461 mg H₂O

C₂₁H₂₄O₈N₈ Ber. C 48,83 H 4,68%
Gef. „ 49,11 „ 4,29%

Ansatz: 0,45 g „Acyloin-Fraktion“ wurden in 5 cm³ Eisessig mit 0,22 g Chrom(VI)-oxyd in 5 cm³ Eisessig bei Zimmertemperatur 5 Stunden stehen gelassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 0,25 g des neutralen, gelben α-Diketons, welches zur Charakterisierung mit o-Phenylen-diamin in das 2,3-Cyclanoneno-chinoxalin übergeführt wurde. Farblose Krystalle aus Petroläther vom Smp. 66°.

3,725 mg Subst. gaben 10,877 mg CO₂ und 2,630 mg H₂O

C₁₅H₁₈N₂ Ber. C 79,60 H 8,02%
Gef. „ 79,68 „ 7,90%

Cyclanonan-diol-(1,2) wurde aus 0,26 g „Acyloin-Fraktion“ in fast quantitativer Ausbeute durch Hydrierung in Feinsprit mit 40 mg Platinoxid-Katalysator hergestellt. Farblose Krystalle aus Alkohol, Smp. 112°.

3,583 mg Subst. gaben 8,968 mg CO₂ und 3,680 mg H₂O

C₉H₁₈O₂ Ber. C 68,31 H 11,47%
Gef. „ 68,30 „ 11,49%

Cyclanonanon. Aus 5,1 g „Acyloin-Fraktion“ wurden durch Destillation 0,49 g Cyclanonan, Sdp. 16 mm 74–100° und 3,06 g Cyclanonanon, Sdp. 16 mm 100–105° erhalten. Aus dem Cyclanonanon wurde das Semicarbazon hergestellt, das nach Umlösen aus Methanol bei 181,5–182° schmolz¹⁾.

3,788 mg Subst. gaben 8,444 mg CO₂ und 3,270 mg H₂O

C₁₀H₁₈ON₃ Ber. C 60,88 H 9,71%
Gef. „ 60,69 „ 9,69%

Das freie Keton, welches aus dem reinen Semicarbazon durch Destillation mit Wasserdampf in Gegenwart von Phthalsäure-anhydrid gewonnen wurde, wies einen Sdp. 12 mm 92–95° auf.

¹⁾ L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, Helv. **26**, 1637 (1943) geben den Smp. 183° an.

Das 2,4-Dinitrophenyl-hydrizon des Cyclononans bildete aus Alkohol orangefarbige Krystalle vom Smp. 136°.

3,780 mg Subst. gaben 7,771 mg CO₂ und 2,122 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₄N₄ Ber. C 56,24 H 6,29%
Gef. „ 56,17 „ 6,28%

Cyclodecan-Derivate.

Cyclodecan-ol-on-(2). Ansatz: 115 g Sebacinsäure-dimethylester in 80 cm³ Xylol, 46 g Natrium in 1000 cm³ Xylol. Reaktionsdauer 9 + 2 Stunden bei 135°. Ausbeute 36 g (42,5% der Theorie) „Acyloin-Fraktion“ vom Sdp. 0,1 mm 75–85°. Das krystalline Rohprodukt wurde mehrere Male aus Äther-Petroläther umgelöst und bildete daraus farblose Prismen, welche bei 42° schmolzen.

3,626 mg Subst. gaben 9,865 mg CO₂ und 3,538 mg H₂O

C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,54 H 10,66%
Gef. „ 70,53 „ 10,73%

Bei einem Versuch, bei welchem ohne Verdrängen der Luft mit Stickstoff gearbeitet wurde, erhielten wir aus 45 g Sebacinsäure-dimethylester in 65 cm³ Xylol und 18,4 g Natrium in 1000 cm³ Xylol (Reaktionsdauer 7 + 1 Stunde, Temperatur 135°) 10,8 g (32,5% der Theorie) einer „Acyloin-Fraktion“, welche stärker gefärbt war als die vorher beschriebene, und ölige Anteile enthielt, bei der Reduktion jedoch in 71-proz. Ausbeute das Cyclodecanon-semicarbazon gab.

Cyclodecan-dion-(1,2). Zu einer Lösung von 0,51 g „Acyloin-Fraktion“ in 10 cm³ Eisessig wurden unter Köhlen und Rühren während 15 Minuten 210 mg Chrom (VI)-oxyd in 10 cm³ Eisessig zugetropft und 5 Stunden stehen gelassen. Das nach Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 0,45 g eines gelben, erstarrenden Öles, welches zur Analyse bei 40° im Hochvakuum sublimiert wurde, Smp. 44°.

3,570 mg Subst. gaben 9,287 mg CO₂ und 3,104 mg H₂O

C₁₀H₁₆O₂ Ber. C 71,39 H 9,59%
Gef. „ 70,99 „ 9,73%

Das Bis-(2,4-dinitrophenyl-hydrizon) krystallisierte aus Chloroform-Essigester und schmolz bei 272° (Zers.).

3,782 mg Subst. gaben 6,920 mg CO₂ und 1,539 mg H₂O

C₂₂H₂₄O₈N₈ Ber. C 50,00 H 4,58%
Gef. „ 49,93 „ 4,55%

Cyclodecan-diol-(1,2). 100 mg der „Acyloin-Fraktion“ wurden in Feinsprit mit vorhydriertem Katalysator aus 50 mg Platinoxid hydriert. Man erhielt in fast quantitativer Ausbeute farblose, glänzende Schuppen aus Alkohol, Smp. 141,5°¹⁾.

3,784 mg Subst. gaben 9,668 mg CO₂ und 3,990 mg H₂O

C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,72 H 11,70%
Gef. „ 69,73 „ 11,80%

Cyclodecanon. Aus 10,8 g „Acyloin-Fraktion“ wurden 9,5 g (71% der Theorie) reines Cyclodecanon-semicarbazon²⁾ vom Smp. 203–205° gewonnen. Zur Analyse wurde aus Alkohol umgelöst.

3,712 mg Subst. gaben 8,484 mg CO₂ und 3,304 mg H₂O

C₁₁H₂₁ON₃ Ber. C 62,52 H 10,02%
Gef. „ 62,37 „ 9,96%

¹⁾ D. D. Coffman und B. F. Paris, C. 1941, I, 580, geben den Smp. 136° an.

²⁾ Helv. 9, 253 (1926): Smp. 200–201°; Helv. 11, 675 (1930): Smp. 205–207°.

Das Keton wurde aus dem Semicarbazon durch Destillation mit Wasserdampf unter Zugabe von Phthalsäure-anhydrid in Freiheit gesetzt. Die Destillate wurden mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge destilliert. Das Cyclodecanon ging unter 12 mm Druck bei 106—107° (*Hickman-Kolben*) über. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz geschmolzen und durch Abkühlen und Impfen zur Krystallisation gebracht. Sobald sie zur Hälfte erstarrt war, wurden die Krystalle abzentrifugiert und der flüssige Anteil abgegossen. Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Operation ist der Schmelzpunkt um nur 0,3° gestiegen und blieb konstant bei 24,7—25°¹⁾. Die Schmelzpunktsbestimmung wurde mit einem verkürzten, in 0,1° eingeteilten Normalthermometer ausgeführt, welches in die geschmolzene Substanz eingetaucht war.

3,812 g Subst. gaben 10,873 mg CO₂ und 4,009 mg H₂O

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76%

Gef. „ 77,84 „ 11,77%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Cyclodecanons bildete aus Essigester gelbe Nadeln vom Smp. 167°.

3,782 mg Subst. gaben 7,951 mg CO₂ und 2,217 mg H₂O

C₁₆H₂₂O₄N₄ Ber. C 57,47 H 6,63%

Gef. „ 57,37 „ 6,57%

Cyclododecan-Derivate.

Cyclododecan-ol-on-(2). Ansatz: 39,7 g Dodecan-1,12-disäure-dimethylester in 60 cm³ Xylol, 13,3 g Natrium in 1,2 Liter Xylol. Reaktionsdauer 5½ + 1½ Stunden bei 105—110°. Ausbeute 19,8 g (65% der Theorie) „Acyloin-Fraktion“ Sdp. 0,1 mm 110—115°. Nach Umlösen aus Petroläther bildete das Cyclododecan-ol-on-(2) farblose, glänzende Krystalle vom Smp. 80—81°.

3,802 mg Subst. gaben 10,115 mg CO₂ und 3,739 mg H₂O

C₁₂H₂₂O₂ Ber. C 72,68 H 11,18%

Gef. „ 72,60 „ 11,00%

Cyclododecan-dion-(1,2). 2,05 g „Acyloin-Fraktion“ in 20 cm³ Eisessig wurden mit 1,2 g Chrom(VI)-oxyd in 20 cm³ Eisessig bei Zimmertemperatur 16 Stunden stehen gelassen. Nach dem Aufarbeiten und Umlösen aus Petroläther erhielten wir das Diketon in gelben Nadeln vom Smp. 44°, welche zur Analyse unter 0,01 mm Druck bei 32° sublimiert wurden.

3,738 mg Subst. gaben 10,048 mg CO₂ und 3,421 mg H₂O

C₁₂H₂₀O₂ Ber. C 73,42 H 10,27%

Gef. „ 73,36 „ 10,24%

Mit o-Phenylen-diamin gab das Cyclododecan-dion-(1,2) das 2,3-Cyclododecenchinoxalin, welches nach Sublimation im Hochvakuum und Umlösen aus Petroläther bei 86° schmolz.

3,766 mg Subst. gaben 11,117 mg CO₂ und 3,030 mg H₂O

C₁₈H₂₄N₂ Ber. C 80,55 H 9,01%

Gef. „ 80,56 „ 9,00%

Aus der „Acyloin-Fraktion“ wurde das Bis-(2,4-dinitrophenylhydrazon) des Cyclododecan-dions-(1,2) hergestellt; rote Krystalle aus Chloroform-Essigester, Smp. 282°.

3,763 mg Subst. gaben 7,117 mg CO₂ und 1,748 mg H₂O

C₂₄H₂₈O₈N₈ Ber. C 51,79 H 5,07%

Gef. „ 51,61 „ 5,21%

Cyclododecanon. Aus 15,0 g „Acyloin-Fraktion“ wurden 4,2 g Cyclododecanon vom Smp. 62—63° und 9,0 g (65% der Theorie) Cyclododecanon erhalten. Das

¹⁾ Helv. 11, 675 (1930): Smp. 28—29°.

daraus hergestellte Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 218—219⁰¹).

2,668 mg Subst. gaben 6,359 mg CO₂ und 2,474 mg H₂O

C₁₃H₂₅ON₃ Ber. C 65,23 H 10,53%
Gef. „ 64,94 „ 10,38%

Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton schmolz nach Umlösen aus Essigester und Sublimation im Hochvakuum bei 60—61⁰²).

3,760 mg Subst. gaben 10,862 mg CO₂ und 4,121 mg H₂O

C₁₂H₂₂O Ber. C 79,06 H 12,17%
Gef. „ 78,84 „ 12,26%

Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon wurde aus Essigester umkrystallisiert. Smp. 152—153⁰.

3,690 mg Subst. gaben 8,067 mg CO₂ und 2,351 mg H₂O

C₁₅H₂₀O₄N₄ Ber. C 59,65 H 7,23%
Gef. „ 59,66 „ 7,13%

Cyclotetradecan-Derivate.

Cyclotetradecan-ol-on-(2). Ansatz: 17,0 g Tetradecan-1,14-disäure-dimethylester³) in 65 cm³ Xylol, 6,0 g Natrium in 700 cm³ Xylol. Reaktionsdauer 9 + 2 Stunden bei 112⁰. Ausbeute 6,3 g (47% der Theorie) „Acyloin-Fraktion“. Sdp. 0,1 mm 120—130⁰. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert und im Hochvakuum sublimiert, Smp. 82—83⁰.

3,674 mg Subst. gaben 9,981 mg CO₂ und 3,772 mg H₂O

C₁₄H₂₆O₂ Ber. C 74,28 H 11,58%
Gef. „ 74,14 „ 11,49%

Das daraus hergestellte Bis-(2,4-dinitro-phenyl-hydrazon) des Cyclotetradecan-dions-(1,2) schmolz nach Umlösen aus Chloroform-Essigester bei 284,5⁰.

3,714 mg Subst. gaben 7,282 mg CO₂ und 1,852 mg H₂O

C₂₆H₃₂O₈N₈ Ber. C 53,42 H 5,52%
Gef. „ 53,51 „ 5,58%

Cyclotetradecanon. Aus 1,5 g „Acyloin-Fraktion“ wurde das Cyclotetradecanon-semicarbazon in einer Ausbeute von 67% der Theorie erhalten, Smp. nach Umlösen aus Methanol 198—199⁰⁴).

3,700 mg Subst. gaben 9,254 mg CO₂ und 3,499 mg H₂O

C₁₅H₂₆ON₃ Ber. C 67,37 H 10,93%
Gef. „ 67,52 „ 10,58%

Cyclohexadecan-Derivate.

Cyclohexadecan-ol-on-(2). Ansatz: 22,0 g Thapsiasäure-dimethylester in 65 cm³ Xylol, 7 g Natrium in 1 Liter Xylol. Reaktionsdauer 4½ + 1½ Stunden bei 110⁰. Ausbeute 14,4 g (81% der Theorie) „Acyloin-Fraktion“, Sdp. 0,1 mm 138—140⁰. Das aus Petroläther umgelöste und im Hochvakuum sublimierte Produkt schmolz bei 57—58⁰.

2,918 mg Subst. gaben 8,082 mg CO₂ und 3,060 mg H₂O

C₁₆H₃₀O₂ Ber. C 75,53 H 11,86%
Gef. „ 75,59 „ 11,73%

¹) Helv. 9, 256 (1926): Smp. 220⁰; Helv. 13, 1168 (1930): Smp. 226—227⁰.

²) Helv. 20, 555 (1937): Smp. 60⁰.

³) Der aus dem Dinitril hergestellte Ester war nicht ganz rein, was zu einer niedrigeren Ausbeute führte.

⁴) Helv. 9, 259 (1926): Smp. 197—198⁰; Helv. 13, 1171 (1930): Smp. 201—202⁰.

Das aus der „Acyloin-Fraktion“ hergestellte Bis-(2,4-dinitro-phenylhydrazon) des Cyclohexadecan-dions-(1,2) wurde aus Chloroform-Essigester umkrystallisiert. Smp. 243°.

3,762 mg Subst. gaben 7,555 mg CO₂ und 2,020 mg H₂O

C₂₈H₃₆O₈N₈ Ber. C 54,89 H 5,92%

Gef. „ 54,80 „ 6,01%

Cyclohexadecanon. Das auf übliche Weise hergestellte Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 180–181°¹⁾.

3,650 mg Subst. gaben 9,229 mg CO₂ und 3,680 mg H₂O

C₁₇H₃₃ON₃ Ber. C 69,10 H 11,26%

Gef. „ 69,00 „ 11,28%

Cycloeikosan-Derivate.

Cycloeikosan-ol-on-(2). Ansatz: 30,0 g Eikosan-1,20-disäure-dimethylester in 300 cm³ warmem Xylol, 8 g Natrium in 1500 cm³ Xylol. Reaktionsdauer 2+1 Stunde bei 110°. Ausbeute 24,0 g (96% der Theorie) „Acyloin-Fraktion“, Sdp. 0,3 mm 210–225°. Das zur Charakterisierung daraus hergestellte Bis-(2,4-dinitrophenylhydrazon) des Cycloeikosan-dions-(1,2) schmolz nach Umlösen aus Chloroform-Essigester bei 238°.

3,736 mg Subst. gaben 7,873 mg CO₂ und 2,238 mg H₂O

C₃₂H₄₄O₈N₈ Ber. C 57,47 H 6,63%

Gef. „ 57,51 „ 6,70%

Cycloeikosanon. Durch Reduktion mit Zink, Salzsäure und Eisessig stellte man aus der „Acyloin-Fraktion“ das Cycloeikosanon her, welches als Semicarbazon vom Smp. 178°²⁾ erfasst wurde. Zur Analyse wurde aus Methanol umkrystallisiert.

3,680 mg Subst. gaben 9,673 mg CO₂ und 3,860 mg H₂O

C₂₁H₄₁ON₃ Ber. C 71,74 H 11,76%

Gef. „ 71,73 „ 11,74%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Helv. **9**, 261 (1926): Smp. 180°; Helv. **13**, 1174 (1930): Smp. 180–181°.

²⁾ Helv. **11**, 677 (1928): Smp. 179–180°.