

68. Über einige Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst des Bicyclo-[0,5,5]-dodecans

von G. Büchi und O. Jeger.

(I. II. 49.)

Für die Systematik der organischen Verbindungen ist es wünschenswert, die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Ringhomologen des Dekalins (Formel XIV, x und $y > 4$) kennen zu lernen.

In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir eine einfache Herstellung der bisher unbekanntenen Ketone Cyclohepteno-cycloheptanon (X) und Cycloheptano-cycloheptanon (XII), die das Kohlenstoffgerüst des Bicyclo-[0,5,5]-dodecans besitzen und leicht in die stereoisomeren Bicyclo-[0,5,5]-dodecane übergeführt werden können. Wir haben uns zur vorzeitigen Veröffentlichung dieser Arbeit entschlossen, da inzwischen von *D. H. S. Horn* und *W. S. Rapson* eine Untersuchung auf dem gleichen Arbeitsgebiet dem Journal of the Chemical Society zur Publikation eingesandt wurde¹⁾.

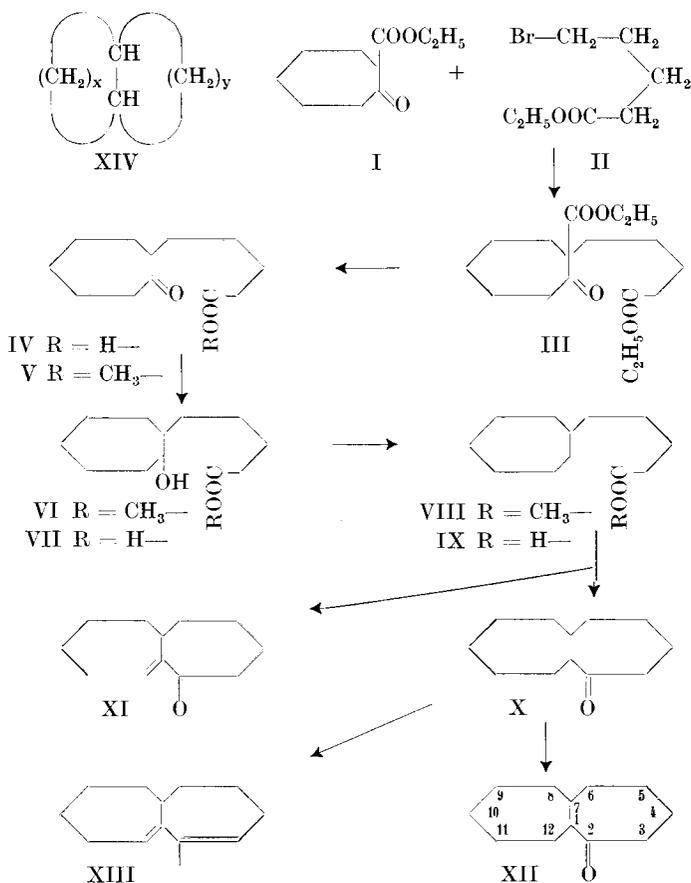
Die Synthese wurde mit der Kondensation des Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (I)²⁾ mit δ -Brom-valeriansäure-äthylester (II) zu δ -[1-Carbäthoxy-2-keto-cycloheptyl-(1)]-valeriansäure-äthylester (III) eingeleitet. Der hier angewandte Brom-ester II, der in der Literatur mehrmals beschrieben ist, liess sich auf einem einfachen Wege aus Cyclopentanon in sehr guter Ausbeute herstellen, worüber im experimentellen Abschnitt näher berichtet wird.

Durch alkalische Verseifung und Decarboxylierung wurde das Kondensationsprodukt III in die δ -[2-Keto-cycloheptyl-(1)]-valeriansäure (IV) übergeführt, die in ätherischer Lösung mit Diazomethan den Methylester (V) lieferte. Die katalytische Hydrierung des Esters V mit *Raney*-Nickel in alkoholischer Lösung ergab den δ -[2-Oxy-cycloheptyl-(1)]-valeriansäure-methylester (VI), der alkalisch zu der entsprechenden, sehr unbeständigen Oxy-säure VII verseift werden konnte. Zur Wasserabspaltung wurde der Oxy-ester in Benzollösung mit Phosphorpentoxyd behandelt. Dabei bildete sich eine ungesättigte Verbindung, in welcher der δ -[$\Delta^{1,2}$ -Cycloheptenyl-(1)]-valeriansäure-methylester (VIII) vorliegen dürfte. Anschliessend wurde VIII verseift und die ungesättigte Säure IX durch das bei 155° schmelzende S-Benzyl-thiuroniumsalz charakterisiert.

¹⁾ Soc. 1948, papers received 19. X.—13. XI.

²⁾ *R. H. F. Manske* und *L. Ch. Leitch*, *C.* 1936, I, 4723; *V. Prelog* und *W. Hinden*, *Helv.* 27, 1854 (1944).

Die ungesättigte Säure IX liess sich leicht und in guter Ausbeute zur Verbindung mit dem gesuchten Ringsystem des Bicyclo-[0,5,5]-dodecans (XIV, $x = y = 5$) cyclisieren. Bei der Einwirkung von Zinkchlorid in Acetanhydrid-Eisessiglösung erhielten wir aus IX ein neutrales Reaktionsprodukt, welches ein für α, β -ungesättigte Ketone



charakteristisches UV.-Absorptionsspektrum mit einem recht weit verschobenen Maximum bei $260 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,1^1$) aufweist. Das Cyclisierungsprodukt liefert in guter Ausbeute ein Phenyl-semicarbazon $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{ON}_3$ vom Smp. $201\text{--}205^\circ$ sowie ein bei 157° schmelzendes Semicarbazon $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ und dürfte deswegen als einheitlich angesehen werden. Von den zwei zur Diskussion stehenden Varianten eines α, β -ungesättigten Ketons mit verschiedener Lage der Doppelbindung X und XI, die ein fast identisches UV.-Absorptionsspektrum

¹⁾ Die in dieser Arbeit erwähnten UV.-Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung aufgenommen.

erwarten lassen, liegt hier wohl das Isomere X vor, in Übereinstimmung mit Erfahrungen, die bei ähnlichen Cyclisierungen gesammelt werden konnten.

Durch partielle Hydrierung mit Platinkatalysator in Eisessiglösung liess sich die Doppelbindung des Cyclohepteno-cycloheptanons (X) entfernen. Es entstand dabei ein gesättigtes Hydrierungsprodukt, in dem vielleicht ein Gemisch der trans- und cis-Isomeren des Cycloheptano-cycloheptanons vorliegt (XII). Das Cycloheptano-cycloheptanon gab ein Phenyl-semicarbazon $C_{19}H_{27}ON_3$ vom Smp. 195° und ein Semicarbazon $C_{13}H_{23}ON_3$ (Smp. 187—190°).

Schliesslich wurde das Cyclohepteno-cycloheptanon (X) mit Methyl-magnesiumjodid zu einem zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ umgesetzt, der im UV. ein Absorptionsmaximum bei 245 m μ , log $\epsilon = 3,9$ aufweist und demnach die Doppelbindungen in zwei verschiedenen Ringen (z. B. XIII) enthält.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

(Mitarbeitet von M. Nievergelt, O. Sturzenegger und B. Vaterlaus.)

Herstellung von δ -Brom-valeriansäure-äthylester (II).

a) Oxydation von Cyclopentanon mit Kalium-persulfat. 275 g Kalium-persulfat wurden unter starkem Rühren allmählich in eine kalte Mischung von 390 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und 130 cm³ Wasser eingetragen. Nach Zugabe von 500 cm³ Alkohol wurden innert 2 Stunden 50 g Cyclopentanon in 150 cm³ Alkohol zugetropft; dabei liess man die Temperatur nicht über -2° steigen. Das Rühren wurde während 24 Stunden bei dieser Temperatur fortgesetzt. Man verdünnte dann mit gesättigter Ammonsulfatlösung auf 4 Liter und extrahierte die Lösung mit Äther in einem *Kutscher-Stuedel*-Apparat. Man erhielt so 92 g rohen δ -Oxy-valeriansäure-äthylester.

b) δ -Brom-valeriansäure. 92 g des obigen Esters wurden zu einer eiskalten Mischung von 410 cm³ Bromwasserstoffsäure (33-proz.) und 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gegossen und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 18 Stunden wurde während 4 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt. Zur Isolierung der δ -Brom-valeriansäure wurde das Gemisch in 1,5 Liter gesättigte Ammonsulfatlösung gegossen und in Äther aufgenommen. Man erhielt so 90 g δ -Brom-valeriansäure, die direkt weiter verarbeitet wurden.

c) Veresterung der δ -Brom-valeriansäure. Eine Mischung von 90 g roher Säure in 200 cm³ absolutem Äthylalkohol und 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure wurde 2 Tage am Rückfluss gekocht. Man verdünnte dann mit Wasser, nahm in Äther auf und entfernte die nicht veresterte Brom-valeriansäure durch Ausschüteln mit wenig eiskalter 2-n. Natronlauge. Nach der Aufarbeitung wurde der Ester aus einem *Vigreux*-Kolben im Vakuum fraktioniert destilliert. 66 g δ -Brom-valeriansäure-äthylester gingen bei 102° bis 103° (12 mm) über. Ausbeute (52% der Theorie) berechnet auf Cyclopentanon.

4,360 mg Subst. gaben 6,441 mg CO₂ und 2,452 mg H₂O

5,600 mg Subst. gaben 5,012 mg AgBr

$C_7H_{13}O_2Br$ Ber. C 40,21 H 6,27 Br 38,22%

Gef. „ 40,32 „ 6,29 „ 38,08%

$d_4^{20} = 1,2967$; $n_D^{20} = 1,4577$; M_D Ber. 13,94 Gef. 13,97

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

δ -[1-Carbäthoxy-2-keto-cycloheptyl-(1)]-valeriansäure-äthylester (III).

40 g Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (I¹) wurden mit 9 g in 150 cm³ Benzol pulverisiertem Kalium umgesetzt. Die Reaktion ging unter schwacher Erwärmung rasch vor sich, das Reaktionsprodukt war orangefarbig. Nach Zugabe von 800 mg geschmolzenem Natriumjodid in 4 cm³ absolutem Alkohol tropfte man 56 g δ -Brom-valeriansäure-äthylester (II) in 64 cm³ Benzol zur Lösung und kochte das Gemisch 38 Stunden unter gutem Rühren am Rückfluss. Das Reaktionsprodukt wurde dann in Eiswasser gegossen und in Äther aufgenommen. Die fraktionierte Destillation im *Hickman*-Destillierkolben lieferte 45 g eines farblosen Öls vom Sdp. 153–158° (0,2 mm) (Ausbeute 67% der Theorie).

$$\begin{array}{l} 3,898 \text{ mg Subst. gaben } 9,315 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,094 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_5 \quad \text{Ber. C } 65,36 \quad \text{H } 9,03\% \quad \text{Gef. C } 65,21 \quad \text{H } 8,88\% \\ d_4^{20} = 1,0647; n_D^{20} = 1,4688; M_D \text{ Ber. } 81,82 \quad \text{Gef. } 81,68 \end{array}$$

 δ -[2-Keto-cycloheptyl-(1)]-valeriansäure (IV).

33 g des Diesters III wurden mit 80 g Bariumhydroxyd in 520 cm³ Wasser und 250 cm³ Methanol 20 Stunden am Rückfluss gekocht. Das Methanol wurde dann im Vakuum teilweise abgedampft, der Rückstand mit Salzsäure bis kongosauer angesäuert, aufgearbeitet und das gelbe Öl anschliessend im Hochvakuum aus einem *Hickman*-Destillierkolben fraktioniert. Es gingen zwischen 140–142° (0,05 mm) 21 g eines farblosen, zähen Öls über. Ausbeute 94% der Theorie.

$$\begin{array}{l} 3,699 \text{ mg Subst. gaben } 9,196 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,108 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3 \quad \text{Ber. C } 67,89 \quad \text{H } 9,50\% \quad \text{Gef. C } 67,85 \quad \text{H } 9,40\% \\ d_4^{19} = 1,0668; n_D^{19} = 1,4834; M_D \text{ Ber. } 56,96 \quad \text{Gef. } 56,87 \end{array}$$

Methylester V. 61 g der Säure IV wurden in 200 cm³ eiskaltem Äther gelöst und bei guter Kühlung langsam eine ätherische Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung zugetropft. Nach 5 Minuten wurde das überschüssige Diazomethan mit einigen Tropfen Eisessig zerstört, der Äther abgedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. 49,5 g des Präparates siedeten bei 0,01 mm von 105–106°. Ausbeute 86% der Theorie.

$$\begin{array}{l} 3,376 \text{ mg Subst. gaben } 8,546 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 2,922 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3 \quad \text{Ber. C } 68,99 \quad \text{H } 9,80\% \quad \text{Gef. C } 69,08 \quad \text{H } 9,69\% \\ d_4^{20} = 1,0245; n_D^{20} = 1,4700; M_D \text{ Ber. } 61,70 \quad \text{Gef. } 61,63 \end{array}$$

 δ -[2-Oxy-cycloheptyl-(1)]-valeriansäure-methylester (VI).

49,5 g des Keto-esters V löste man in 200 cm³ katalytisch destilliertem Feinsprit und schüttelte 17 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre mit *Raney*-Nickel-Katalysator, hergestellt aus 50 g Legierung. Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol verdampft und der Kolbenrückstand im Hochvakuum fraktioniert. Dabei erhielt man 48 g des Hydrierungsproduktes, das bei 105–106° (0,02 mm) siedete. Ausbeute 96% der Theorie.

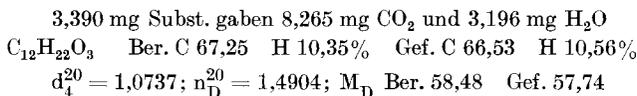
$$\begin{array}{l} 3,837 \text{ mg Subst. gaben } 9,620 \text{ mg CO}_2 \text{ und } 3,606 \text{ mg H}_2\text{O} \\ \text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3 \quad \text{Ber. C } 68,38 \quad \text{H } 10,60\% \quad \text{Gef. C } 68,35 \quad \text{H } 10,52\% \\ d_4^{20} = 1,0263; n_D^{20} = 1,4778; M_D \text{ Ber. } 63,21 \quad \text{Gef. } 62,96 \end{array}$$

Alkalische Verseifung zu VII. 3 g Oxy-methylester VI wurden durch 4-stündiges Kochen mit einer 10-proz. methanolischen Kalilauge verseift. Man dampfte das Methanol im Vakuum bei Zimmertemperatur teilweise ab, goss in Wasser und nahm in

¹) R. H. F. Manske und L. Ch. Leith, C. 1936, I, 4723; vgl. auch V. Prelog und W. Hinden, Helv. 27, 1854 (1944).

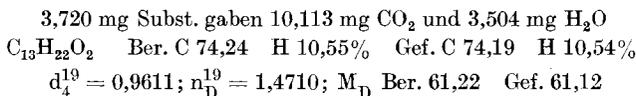
Äther auf. Die ätherische Lösung wurde zweimal mit wenig Wasser durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Die zurückbleibende Oxy-säure VII liess sich selbst im Hochvakuum nur teilweise destillieren. Beim Erwärmen ging sie in eine glasige Masse über, die beim Kochen mit Kalilauge wieder in das Ausgangsmaterial überging, das mit Diazomethan in quantitativer Ausbeute den Methyl ester VI zurücklieferte.

Eine kleine Probe der Oxy-säure VII wurde aus einem Kragenkolben zur Analyse destilliert. Sdp. (0,05 mm) 161°.

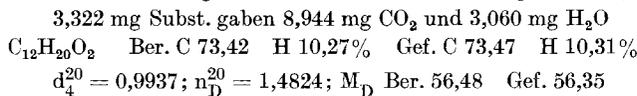


δ -[$\Delta^{1,2}$ -Cycloheptenyl-(1)]-valeriansäure-methylester (VIII).

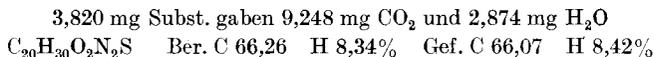
Zur Wasserabspaltung löste man 48 g des Oxy-esters VI in 200 cm³ absolutem thiophenfreiem Benzol, gab 50 g Phosphorperoxyd zu, schüttelte die gelbbraune Suspension während 10 Stunden und versetzte dann mit viel Eis. Nach der Aufarbeitung wurde das gelbe Öl durch Destillation gereinigt. Bei 0,07 mm destillierten von 73—75° 42 g eines farblosen Öls, das mit Tetranitromethan eine positive Farbreaktion gab. Ausbeute 95% der Theorie.



Säure IX. 42 g δ -[$\Delta^{1,2}$ -Cycloheptenyl-(1)]-valeriansäure-methylester wurden durch 7-stündiges Kochen mit 130 cm³ 10-proz. methanolischer Kalilauge verseift. Die freie Säure wurde durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Bei 131—132° (0,25 mm) ging sie in Form eines schwach gelben Öls über. Ausbeute 33,4 g, d. h. 86% der Theorie.



Das S-Benzyl-thiuroniumsalz von IX schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser bei 155°. Das Analysenpräparat wurde 15 Stunden im Hochvakuum bei 80° getrocknet.



Cyclohepteno-cycloheptanon ($\Delta^{1,7}$ -Bicyclo-[0, 5, 5]-dodecen-2-on) (X).

In einem 750 cm³ Dreihals-Sulfurierkolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührwerk gab man eine Lösung von 283 cm³ Acetanhydrid, 283 cm³ Eisessig und 5,6 g geschmolzenem Zinkchlorid. Man erwärmte in einem Ölbad auf 75° und tropfte darauf innerhalb von 5 Stunden 28,3 g δ -[$\Delta^{1,2}$ -Cycloheptenyl-(1)]-valeriansäure (IX) zur Lösung, die sich dabei dunkelbraun färbte. Nach Beendigung des Eintropfens erhöhte man die Temperatur in einer Stunde auf 90° und liess danach erkalten. Das tief rot-braune Reaktionsgemisch wurde auf zerstoßenes Eis gegossen und in viel Petroläther aufgenommen. Die sauren Anteile wurden viermal mit 30 cm³ 2-n. Natronlauge ausgezogen. Man schüttelte noch dreimal mit wenig Wasser und arbeitete auf. Der neutrale Abdampfungs-rückstand wog 18,3 g, was einer Rohausbeute von 71% der Theorie entspricht. Das stark pfeffermünzartig riechende Öl wurde im Vakuum fraktioniert, wobei 10 g bei 131—134° (10 mm) siedeten. Ausbeute an reinem Cyclohepteno-cycloheptanon (X) 40% der Theorie. Bei der üblichen Aufarbeitung und Destillation der sauren Anteile aus der Cyclisierung liessen sich 4,5 g reiner Säure IX regenerieren. Das mit methanolischer Semicarbazid-

acetat-Lösung hergestellte Semicarbazon krystallisierte aus Methanol-Wasser in glänzenden Nadeln, die sich bei 157° zersetzen.

2,073 mg Subst. gaben 5,040 mg CO₂ und 1,658 mg H₂O

C₁₃H₂₁ON₃ Ber. C 66,35 H 9,00% Gef. C 66,35 H 8,95%

Das Phenyl-semicarbazon krystallisierte aus Chloroform-Methanol in Nadeln, die bei 201–205° konstant schmolzen. Das Analysenpräparat wurde 20 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,566 mg Subst. gaben 9,569 mg CO₂ und 2,556 mg H₂O

C₁₉H₂₅ON₃ Ber. C 73,28 H 8,09% Gef. C 73,23 H 8,02%

Zur Darstellung eines reinsten Präparates von Cyclohepteno-cycloheptanon wurde das Phenyl-semicarbazon vom Smp. 201–205° mit der 5-fachen Menge Phtalsäure im Wasserdampfstrom gespalten. Das Produkt wurde aus einem Kragenkolben zur Analyse destilliert. Sdp. (10 mm) 133°.

3,988 mg Subst. gaben 11,798 mg CO₂ und 3,602 mg H₂O

C₁₂H₁₈O Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,73 H 10,11%

d₄²¹ = 1,0183; n_D²¹ = 1,5208; M_D Ber. 52,76 Gef. 53,29

Partielle Hydrierung von Cyclohepteno-cycloheptanon (X) zu Cycloheptano-cycloheptanon (Bicyclo-[0, 5, 5]-dodecan-2-on) (XII) mit Platin-oxyd-Katalysator in Eisessig.

100 mg Substanz wurden in 10 cm³ Eisessig (über Chromsäure dest.) gelöst und mit 20 mg Platinoxyd-Katalysator bis zur Aufnahme von 13 cm³ Wasserstoff in der Hydrierbirne geschüttelt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Im Kolben blieb ein farbloses pfefferminzartig riechendes Öl, das zur Analyse aus einem Kragenkolben rektifiziert wurde. Sdp. 128° (11 mm).

3,681 mg Subst. gaben 10,769 mg CO₂ und 3,536 mg H₂O

C₁₂H₂₀O Ber. C 79,94 H 11,18% Gef. C 79,84 H 10,75%

Eine gewisse Menge des Ketons XII wurde zur weiteren Charakterisierung mit Semicarbazidacetat-Lösung in üblicher Weise in das Semicarbazon übergeführt. Es schmolz nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Benzin (110–120°), das etwas Wasser enthielt, bei 187–190° (evakuierte Kapillare).

3,616 mg Subst. gaben 8,707 mg CO₂ und 3,125 mg H₂O

C₁₃H₂₃ON₃ Ber. C 65,78 H 9,77% Gef. C 65,71 H 9,67%

Durch Destillation im Wasserdampfstrom mit der vierfachen Menge Phtalsäure wurde aus dem Semicarbazon das freie Keton regeneriert.

Zur Analyse wurde eine kleine Probe des so gereinigten Ketons aus einem Kragenkolben rektifiziert. Sdp. 145° (15 mm).

3,676 mg Subst. gaben 10,758 mg CO₂ und 3,616 mg H₂O

C₁₂H₂₀O Ber. C 79,94 H 11,18 Gef. C 79,86 H 11,01%

d₄²⁰ = 0,9799; n_D²⁰ = 1,4914; M_D Ber. 53,23 Gef. 53,32

Das aus dem Keton hergestellte Phenyl-semicarbazon liess sich aus Methanol umkrystallisieren; Smp. 195° (evakuierte Kapillare). Das Analysenpräparat wurde 14 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

3,631 mg Subst. gaben 9,673 mg CO₂ und 2,705 mg H₂O

C₁₉H₂₇ON₃ Ber. C 72,80 H 8,68% Gef. C 72,70 H 8,34%

Umsetzung von X zu einem 2-Methyl-bicyclo-[0, 5, 5]-dodecadien (XIII?).

Aus 11,8 g Methyljodid, gelöst in 30 cm³ Äther und 2,0 g Magnesium wurde in einem Bromierungskolben in üblicher Weise die *Grignard*'sche Verbindung hergestellt.

Die Lösung wurde mit Eiswasser gekühlt und im Laufe von 10 Minuten 5 g Cyclohepteno-cycloheptanon (X) zugetropft. Nach 18 Stunden Reaktionszeit bei Zimmertemperatur wurde in eine eiskalte gesättigte Ammonchloridlösung gegossen und aufgearbeitet. Den Rückstand löste man in 50 cm³ Petroläther und filtrierte durch eine Säule aus 15 g Aluminiumoxyd (Aktivität I). Mit total 100 cm³ Petroläther wurden 3,9 g eines gelben, leicht beweglichen Öls aus der Säule eluiert. Mit Äther liessen sich ca. 800 mg Substanz aus der Säule eluieren, die jedenfalls aus dem tertiären Alkohol besteht. Zur weiteren Reinigung wurde das Petroläthereluat aus einem *Hickman*-Destillierkolben fraktioniert. 3,0 g Substanz gingen bei 108–110° (10 mm) über. Ausbeute auf Cyclohepteno-cycloheptanon berechnet = 60% der Theorie.

3,310 mg Subst. gaben 10,722 mg CO₂ und 3,376 mg H₂O
 C₁₃H₂₀ Ber. C 88,56 H 11,44% Gef. C 88,40 H 11,40%
 $d_4^{21} = 0,9301$; $n_D^{21} = 1,5182$; M_D Ber. 56,90 Gef. 57,45

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

Zusammenfassung.

Es wurde eine einfache Synthese von Verbindungen mit dem Kohlenstoffskelett des Bicyclo-[0,5,5]-dodecans beschrieben.

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

69. Vielgliedrige heterocyclische Verbindungen.

12. Mitteilung¹⁾.

Polymethylen-imine

von **L. Ruzicka**, **Margrit Kobelt**, **O. Häfiger** und **V. Prelog**.

(1. II. 49.)

Zum Studium des Einflusses der Ringgrösse auf die Eigenschaften der vielgliedrigen Ringverbindungen benötigten wir die Reihe der ringhomologen Polymethylen-imine.

Die Polymethylen-imine mit einer grösseren Ringgliederzahl ($n + 1 > 7$) wurden bisher nach zwei allgemeinen Methoden hergestellt: a) durch Reduktion von Cyclanon-isoximen bzw. Cyclanon-thioisoximen²⁾ und b) durch intramolekulare Alkylierung aus ω -Bromalkyl-aminen³⁾. Nach der Methode a) wurden die Polymethylen-imine mit 7, 9, 16, 17 und 18 Ringgliedern, nach der Methode b) solche mit 7, 14, 15 und 17 Ringgliedern gewonnen.

¹⁾ 11. Mitt. Helv. **20**, 109 (1937).

²⁾ *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, M. Hürbin* und *H. A. Boekenooen*, Helv. **16**, 1323 (1933); *L. Ruzicka, M. Hürbin, M. W. Goldberg* und *M. Furter*, Helv. **18**, 659 (1935).

³⁾ *L. Ruzicka, G. Salomon* und *K. E. Meyer*, Helv. **17**, 882 (1934); **20**, 109 (1937).