

einem Objektträger bei 90° geschmolzen und mittels eines Deckglases auf dem Objektträger durch Verreiben erneut pulverisiert. Sie wurden bei 60° auf den *Kofler*-Block gebracht und innerhalb ca. 15 Min. auf die Auftau-<sup>13)</sup> bzw. Schmelz-Temperatur erwärmt. Die Auftau- bzw. Schmelz-Temperatur wurde als Funktion des Drehwertes aufgetragen (Fig. 3).

Die Prüfung von optisch aktivem 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-5-methyl-piperidin auf Schlafwirkung verdanken wir Herrn Dr. *B. Pellmont*; die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. *H. Waldmann* ausgeführt.

#### SUMMARY.

2,4-Dioxo-3,3-diethyl-5-methyl-piperidine is spontaneously resolved into its optical antipodes by about 400 crystallisations from various solvents e.g. methanol, acetone, butanol, water etc. From the melting point diagram and the behaviour in the resolution process it must be concluded that its optical antipodes form mixed crystals. Racemization rates of the optically active material in various solvents are reported. (+)-2,4-Dioxo-3,3-diethyl-5-methyl-piperidine is a little more active as a hypnotic than its (-)-antipode.

Wissenschaftliche Laboratorien der  
*F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, Basel.

## 166. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

70. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Transanulare 1,6-Verschiebungen in der Cyclodecan-Reihe

von *V. Prelog* und *W. Küng*.

(13. VI. 56.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über Reaktionen, die bei mittleren Ringverbindungen unter transanularen Hydrid-Verschiebungen verlaufen, gingen wir von dem durch die Arbeiten von *R. Criegee*<sup>2)</sup> aus *cis*-Dekalin leicht zugänglichen 6-Hydroxycyclodecanon-(1) aus. Obwohl die von *Criegee* beobachteten Eigenschaften sowie das IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 1) dieser Verbindung zeigen, dass es sich um ein Hydroxyketon I und nicht um das tautomere Cyclohalbacetal II handelt, reagiert sie in ätherischer Lösung nicht mit Methylmagnesiumjodid. Nach dem Ersetzen des Äthers durch Benzol konnte dagegen beim Sdp. des letzteren leicht eine Umsetzung erzwungen werden. Das Reaktionsprodukt ist offenbar eines von den beiden theoretisch möglichen diastereomeren

<sup>1)</sup> 69. Mitt. Helv. **38**, 1786 (1955).

<sup>2)</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **77**, 22, 722 (1944).

1-Methyl-cyclodecandiolen-(1,6) (III), was auch sein IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 2) bestätigt.

Das erhaltene 1-Methyl-cyclodecandiolen-(1,6) zeigt eine sehr interessante Reaktion mit starken Säuren. Durch Behandlung des Diols mit 84-proz. Phosphorsäure bei Zimmertemperatur entsteht ein Reaktionsgemisch, dessen elementare Zusammensetzung und IR.-Absorptionsspektrum darauf hinweisen, dass es aus einem Kohlenwasserstoff- und einem Keton-Anteil besteht. Da es nicht gelungen war, dieses Gemisch durch Chromatographie an Aluminiumoxyd zu trennen, reduzierten wir es mit Lithiumaluminiumhydrid. Das so er-

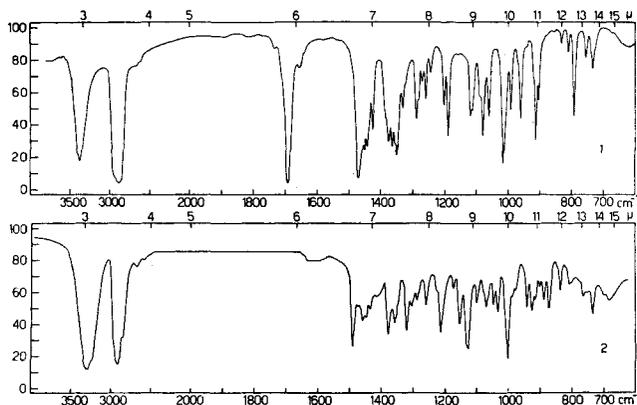


Fig. 1.

IR.-Absorptionsspektren. Kurve 1: 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) in Nujol;  
Kurve 2: 1-Methyl-cyclodecandiolen-(1,6) in KBr.

haltene Gemisch liess sich nun durch Chromatographie an Aluminiumoxyd glatt trennen, wobei eine leichter eluierbare Kohlenwasserstoff-Fraktion und eine schwieriger eluierbare Alkohol-Fraktion erhalten werden konnten. Durch Überführen in p-Nitrobenzoate und Chromatographie sowie fraktionierte Kristallisation der letzteren liess sich zeigen, dass die Alkohol-Fraktion zwei diastereomere Alkohole enthält. Beide Alkohole müssen epimer sein, denn die Oxydation des Gemisches mit Chrom(VI)-oxyd-Pyridin-Komplex liefert ein einheitliches Keton. Wir vermuteten auf Grund seiner Entstehung, dass es sich um das 6-Methyl-cyclodecanon-(1) (IV) handelt und dass die als p-Nitrobenzoate isolierten Alkohole die epimeren 6-Methyl-cyclodecaneole-(1) (Va und b) darstellen. Das Keton wurde deshalb mit Äthylformiat und Natriumäthylat in das entsprechende  $\alpha$ -Hydroxymethylen-keton VI übergeführt, welches man mit alkalischem Wasserstoffperoxyd oxydierte. Die dabei entstandene Dicarbonsäure konnte durch Vergleich mit einem synthetischen Vergleichspräparat als  $\delta$ -Methylsebacinsäure (VII) identifiziert werden.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der  $\delta$ -Methylsebacinsäure diente die  $\beta$ -Methyladipinsäure (VIII), aus der man durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid das 3-Methyl-hexandiol-(1,6) bereitete. Dieses wurde mit Bromwasserstoff in das 1,6-Dibrom-3-methyl-hexan (IX) übergeführt, welches durch Kondensation mit Natrium-malonester, anschliessende Verseifung des erhaltenen Esters und Decarboxylierung der gebildeten Tetracarbonsäure die  $\delta$ -Methylsebacinsäure (VII) lieferte. Die IR.-Absorptionsspektren der durch Abbau erhaltenen und der synthetischen Säure (Fig. 2, Kurve 4) waren identisch, und die beiden Säuren gaben keine Smp.-Erniedrigung.

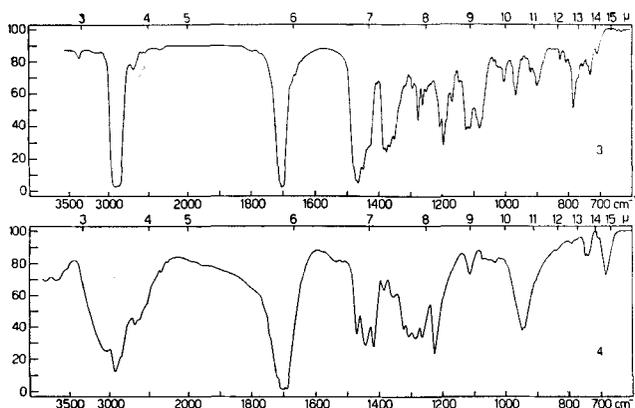


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektren. Kurve 3: 6-Methyl-cyclodecanon-(1) flüssig;  
Kurve 4:  $\delta$ -Methylsebacinsäure in KBr.

Einen plausiblen Reaktionsmechanismus für den Übergang des 1-Methyl-cyclodecandiols-(1,6) in das 6-Methyl-cyclodecanon-(1) erhält man, wenn man annimmt, dass unter der Einwirkung der starken Säure zuerst das tertiäre Carbonium-Ion entsteht, welches die sekundäre Hydroxyl-Gruppe unter transanularer Hydrid-Verschiebung oxydiert.

Analoge intermolekulare Hydrid-Verschiebungen zwischen einem Carbonium-Ion und einem Alkohol wurden in letzter Zeit besonders eingehend von *P. D. Bartlett & J. D. McCollum*<sup>3)</sup> untersucht, welche auch die älteren Beispiele solcher Reaktionen erwähnen. Transanulare intramolekulare Hydrid-Verschiebungen wurden in der Cyclodecan-Reihe in unserem Laboratorium<sup>4)5)</sup> mehrmals bei verschiedenen anderen Reaktionstypen beobachtet, und so scheint es sehr wahrscheinlich, dass es sich auch bei der Bildung von 6-

<sup>3)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1441 (1956).

<sup>4)</sup> *V. Prelog & K. Schenker*, *Helv.* **35**, 2044 (1952).

<sup>5)</sup> *V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By & J. Würsch*, *Helv.* **38**, 1095 (1955).

Methyl-cyclodecanon-(1) aus 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) um eine intramolekulare Hydrid-Verschiebung handelt.

Es stellt sich noch die Frage, ob eine 1,6-Hydrid-Verschiebung vorliegt, welche direkt das Carbonyl liefert, oder eine 1,5-Hydrid-Verschiebung, welche über das Enol zum Carbonyl führt. Eine 1,5-Hydrid-Verschiebung wurde in der Cyclodecan-Reihe bei der Reaktion der 1,2-Epoxy-cyclodecane mit Säuren beobachtet, wobei Cyclodecandiole-(1,6) entstehen. 1,6-Hydrid-Verschiebungen wurden dagegen bisher nicht eindeutig nachgewiesen<sup>6</sup>). Durch folgende Versuche liess sich zeigen, dass tatsächlich eine 1,6-Hydrid-Verschiebung stattfindet.

Das 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) (III) wurde mit Chrom(VI)-oxyd-Pyridin-Komplex<sup>7</sup>) zum flüssigen 6-Hydroxy-6-methyl-cyclodecanon-(1) (X) oxydiert, welches mit Lithiumaluminiumdeuterid<sup>8</sup>) reduziert wurde. Das erhaltene 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] (XI) ergab beim Behandeln mit 84-proz. Phosphorsäure ein 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] (XII), während im Falle einer 1,5-Verschiebung ein gewöhnliches 6-Methyl-cyclodecanon-(1) (IV) entstehen müsste.

Das erhaltene 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] wurde über das  $\alpha$ -Hydroxymethylen-ke-ton zur  $\delta$ -Methylsebacinsäure-[ $\delta$ -D] (XIII) abgebaut. Die Deuterium-Bestimmung bestätigte die frühere Erfahrung, dass bei der Reduktion der Ketone mit Lithiumaluminiumdeuterid die  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffe überhaupt nicht oder nur sehr wenig ausgetauscht werden<sup>9</sup>), indem beim Abbau praktisch kein Deuterium verloren ging. Die IR.-Absorptionsspektren des 1-Methyl-cyclodecandiols-(1,6)-[6-D] (Fig. 3, Kurve 6) und des 6-Methyl-cyclodecanons-(1)-[6-D] (Fig. 3, Kurve 5) zeigen neben der  $\nu$ (CD)-Bande bei 4,7  $\mu$  gegenüber den nichtdeuterierten Verbindungen interessante Änderungen im fingerprint-Gebiet.

Vom stereochemischen Standpunkt aus ist zu erwähnen, dass der wandernde Wasserstoff bei einer transanularen Hydrid-Verschiebung die axiale Lage besitzen muss. Dies schliesst wenigstens für den hier beschriebenen Fall die in Erwägung gezogene Möglichkeit<sup>3</sup>) aus, dass die Hydrid-Verschiebung zwischen einem Carbonium-Ion und einem Alkohol über die Zwischenstufe eines Äthers verläuft. In einem solchen Äther, der in unserem Fall bicyclisch wäre, würde der in Frage kommende Wasserstoff die für die Hydrid-Verschiebung sehr ungünstige äquatoriale Lage besitzen.

<sup>6</sup>) Vgl. *A. C. Cope*, XIVth National Organic Chemistry Symposium of the American Chemical Society. Lafayette 1955. Abstracts S. 35.

<sup>7</sup>) *G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler & L. H. Sarett*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 422 (1953).

<sup>8</sup>) Bezogen von *Metal Hydrides Inc.*, Beverly, Mass., USA.

<sup>9</sup>) Vgl. z. B. *A. Leo & F. H. Westheimer*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4383 (1952).

Als Nebenprodukt der Reaktion von 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) (III) mit 84-proz. Phosphorsäure wurde ein Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$  isoliert, der bei der Hydrierung mit Platinoyd-Katalysator in Eisessig 1 Mol. Wasserstoff aufnahm und dabei in einen gesättigten,

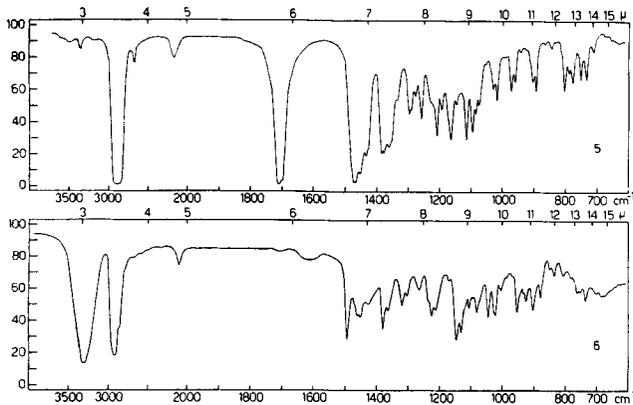


Fig. 3.

IR.-Absorptionsspektren. Kurve 5: 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] flüssig;  
Kurve 6: 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] in KBr.

offenbar bicyclischen Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{20}$  überging. Wir vermuteten zuerst, dass es sich dabei um ein 9-Methyloctalin oder um ein Gemisch von 9-Methyloctalinen handelt. Das IR.-Absorptionsspektrum des Hydrierungsproduktes war jedoch von denjenigen der 9-Methyl-decaline<sup>10)</sup> verschieden. Es scheint uns deshalb wahrscheinlich, dass ein 9-Methyl-octahydro-azulen oder ein Gemisch von 9-Methyl-octahydro-azulenen vorliegt.

Da bei einem sekundär-tertiären Dialkohol eine transannulare 1,6-Hydrid-Verschiebung allem Anschein nach leicht stattfindet, war die Frage naheliegend, ob es möglich sei, bei einem ditertiären Dialkohol einen Alkyl-Rest transannular zu verschieben; mit anderen Worten, ob die Möglichkeit einer transannularen Pinakolin-Umlagerung bestehe.

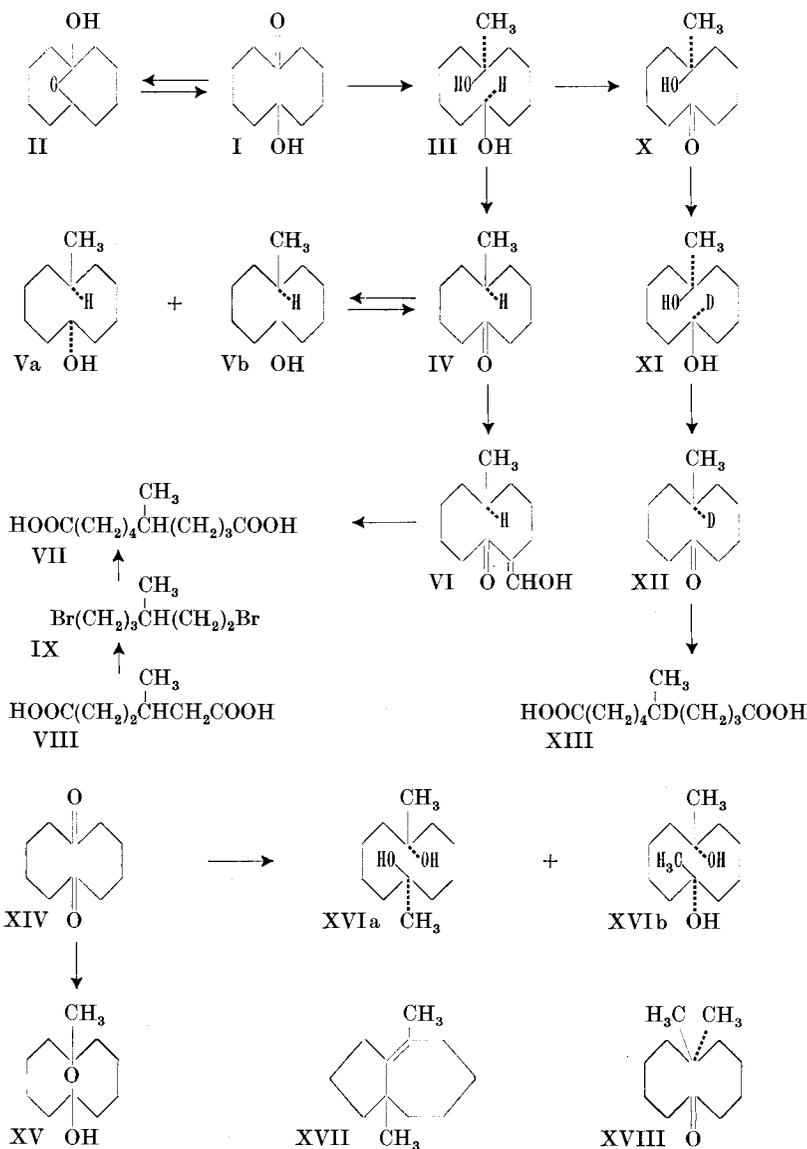
Zur Prüfung dieser Frage gingen wir vom Cyclodecandion-(1,6)<sup>11)</sup> (XIV) aus, das wir durch Oxydation von 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) (I) mit Chrom(VI)-oxyd-Pyridin-Komplex in guter Ausbeute erhielten. Das IR.-Absorptionsspektrum des Cyclodecandions-(1,6) zeigt, dass sich die beiden Carbonyle darin wenig beeinflussen (Fig. 4,

<sup>10)</sup> W. G. Dauben, J. B. Rogan & E. J. Blanz, jr., J. Amer. chem. Soc. **76**, 6384 (1954).

<sup>11)</sup> Vgl. <sup>2)</sup> sowie W. Hüchel, A. Gercke & A. Gross, Ber. deutsch. chem. Ges. **66**, 563 (1933); Pl. A. Plattner & J. Hulstkamp, Helv. **27**, 211 (1944).

Kurve 7), was möglicherweise auf einer antiparallelen Lage derselben beruht. Im Einklang damit reagiert das Diketon schon in ätherischer Lösung mit Methylmagnesiumjodid. Aus dem Reaktionsprodukt konnten drei kristalline Verbindungen isoliert werden:

a) Eine mit dem flüssigen Hydroxyketon X isomere kristalline Verbindung  $C_{11}H_{20}O_2$ , deren IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 4, Kurve 8) für das Fehlen einer Carbonyl-Gruppe und für die Anwesenheit



einer Hydroxyl-Gruppe spricht, die sich auch durch die Herstellung eines p-Nitrobenzoates nachweisen liess. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um das Cyclohalbacetal XV, das durch die Einwirkung von 1 Mol. Methylmagnesiumjodid auf das Diketon entsteht.

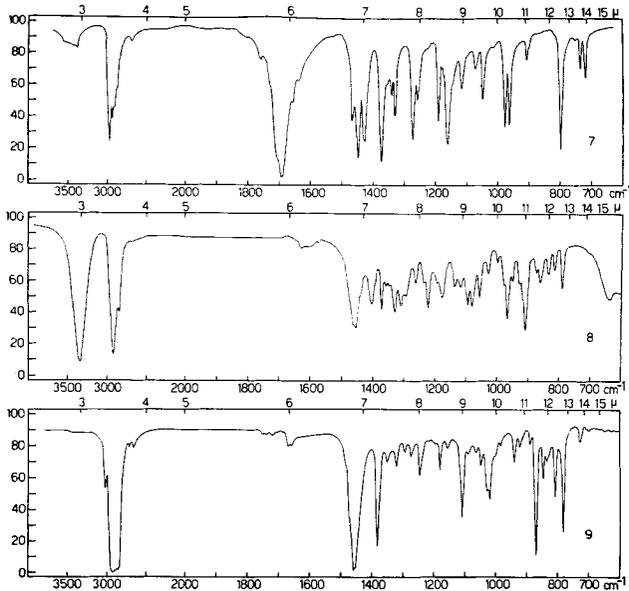


Fig. 4.

IR.-Absorptionsspektren. Kurve 7: Cyclodecandion-(1,6) in KBr;  
Kurve 8: Verbindung XV in KBr; Kurve 9: Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  (XVII?) flüssig.

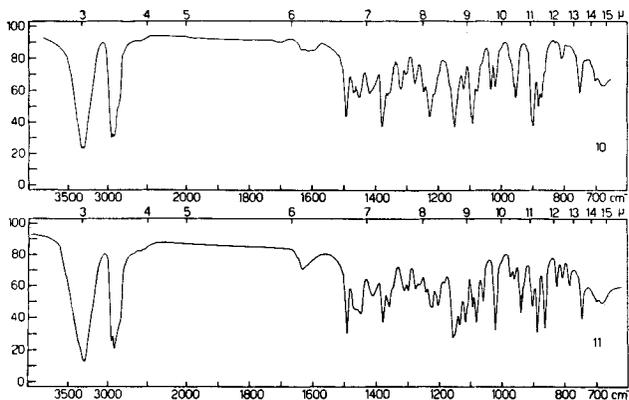


Fig. 5.

IR.-Absorptionsspektren. Kurve 10: 1,6-Dimethyl-cyclodecandiol-(1,6), Smp.  $165^{\circ}$ ,  
in KBr; Kurve 11: 1,6-Dimethyl-cyclodecandiol-(1,6), Smp.  $188^{\circ}$ , in KBr.

b) und c) Zwei Dialkohole  $C_{12}H_{24}O_2$ , welche offenbar die gewünschten diastereomeren 1,6-Dimethyl-cyclodecandiole-(1,6) (XVIIa und b) darstellen (IR.-Absorptionsspektren: Fig. 5, Kurven 10 und 11).

Die beiden 1,6-Dimethyl-cyclodecandiole-(1,6) wurden bei Zimmertemperatur mit 84-proz. Phosphorsäure umgesetzt, wobei in beiden Fällen als einziges Produkt der gleiche Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  gefasst werden konnte (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 4, Kurve 9). Dieser nahm bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig 1 Mol. Wasserstoff auf; er ist somit bicyclisch und besitzt auf Grund seiner Entstehung wahrscheinlich die Konstitution XVII.

Es wurden keine Anzeichen dafür gefunden, dass neben dem Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  das 6,6-Dimethyl-cyclodecanon-(1) (XVIII) entstanden wäre. Eine 1,6-Methyl-Verschiebung liess sich demnach nicht nachweisen.

Wir danken Herrn Dr. H. J. Urech für seine Hilfe und Mitarbeit bei den Deuterium-Bestimmungen.

Der eine von uns (W. K.) dankt der *Martha-Selwe-Gerdtzen-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

### Experimenteller Teil<sup>12)</sup>.

1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) (III). Zu dem aus 40 g Methyljodid und 7,2 g Magnesium in 200 cm<sup>3</sup> Äther hergestellten *Grignard'schen* Reagens wurden 10 g 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1)<sup>2)</sup> in 30 cm<sup>3</sup> abs. Äther unter ständigem Rühren langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe kochte man das Reaktionsgemisch 1 Std., destillierte den Äther ab und ersetzte ihn gleichzeitig durch 50 cm<sup>3</sup> absolutes Benzol. Die Benzol-Lösung hielt man darauf weitere 6 Std. unter kräftigem Rückfluss. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Wasser zersetzt, durch Absaugen zum grossen Teil vom Benzol befreit, mit wässriger, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 9,7 g eines festen Produktes zurück, aus dem man durch Umkristallisieren aus Benzol 8,94 g (81,5% d. Th.) einer einheitlichen Verbindung vom Smp. 122–123° erhielt. IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 2.

$C_{11}H_{22}O_2$  Ber. C 70,92 H 11,90% Gef. C 70,81 H 11,87%

Reaktion des 1-Methyl-cyclodecandiols-(1,6) mit 84-proz. Phosphorsäure. 4,5 g fein pulverisiertes 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) wurden mit 150 cm<sup>3</sup> 84-proz. Phosphorsäure versetzt und das Gemisch 4 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man verdünnte das Reaktionsgemisch mit der dreifachen Menge Wasser und schüttelte es mit Pentan aus. Aus den gewaschenen und getrockneten Auszügen blieben nach dem Abdestillieren des Pentans 3,9 g einer leichtbeweglichen Flüssigkeit zurück. Diese nahm man in 30 cm<sup>3</sup> trockenem Äther auf und tropfte die Lösung unter Rühren in eine Suspension von 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid in 30 cm<sup>3</sup> Äther. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht, worauf man das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid mit Essigester zersetzte. Nach Zugabe einer wässrigen Lösung von *Seignette-Salz* wurde mit Äther ausgeschüttelt. Das erhaltene Produkt, eine farblose, viskose Flüssigkeit, wurde an 120 g Aluminiumoxyd (Akt. II–III) chromatographiert.

<sup>12)</sup> Alle Smp. sind korrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit dem *Perkin-Elmer* double-beam Spektrographen aufgenommen.

Die Eluierung mit Pentan gab 1,208 g (33%) eines leichtbeweglichen, in Berührung mit Luft rasch polymerisierenden, flüssigen Kohlenwasserstoffs  $C_{11}H_{18}$ . Mit Äther konnten 2,030 g (50%) 6-Methyl-cyclodecanole-(1) eluiert werden.

Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$ . Eine Probe des Pentan-Eluates wurde zur Analyse im Kragenkölbchen destilliert, Sdp. 70° (Badtemperatur)/12 mm.

$C_{11}H_{18}$  Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,84 H 12,18%

Die katalytische Hydrierung von 89 mg des Kohlenwasserstoffes mit 50 mg Platin-oxd-Katalysator in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig kam nach 2 Std. zum Stillstand. Dabei wurden 11,6 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen. Man trennte den Katalysator durch Filtration ab, verdünnte die Essigsäure-Lösung mit 30 cm<sup>3</sup> Wasser und extrahierte den gesättigten Kohlenwasserstoff mit Pentan. Zur Analyse destillierte man im Kugelrohr, Sdp. 80° (Badtemperatur)/12 mm.

$C_{11}H_{20}$  Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 86,46 H 13,41%

6-Methyl-cyclodecanole-(1) (Va und b). 0,5 g des Äther-Eluates wurden auf übliche Weise in das p-Nitrobenzoat übergeführt. Durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Akt. I—II) und fraktionierte Kristallisation konnten aus dem Rohprodukt die Ester der beiden epimeren 1-Methyl-cyclodecanole-(6) getrennt werden.

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Pentan erhielt man 111 mg eines in Pentan schwerlöslichen p-Nitrobenzoates, farblose Nadeln vom Smp. 123—124°.

$C_{18}H_{25}O_4N$  Ber. C 67,69 H 7,82 N 4,39%  
Gef. „ 67,62 „ 7,76 „ 4,42%

Daneben wurden 190 mg eines in Pentan leichter löslichen Isomeren, aus Pentan weisse Blättchen vom Smp. 64—65°, erhalten.

$C_{18}H_{25}O_4N$  Ber. C 67,69 H 7,82 Gef. C 67,74 H 7,88%

6-Methyl-cyclodecanon-(1) (IV). Zu einer aus 1 g Chrom(VI)-oxyd und 15 cm<sup>3</sup> Pyridin bereiteten Suspension des Chrom(VI)-oxyd-Pyridin-Komplexes tropfte man unter ständigem Schütteln 1,2 g des 6-Methyl-cyclodecanol-(1)-Gemisches in 15 cm<sup>3</sup> Pyridin. Nach 24 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Die Auszüge wurden mit verd. Salzsäure, gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und eingedampft, wobei 1,3 g rohes 6-Methyl-cyclodecanon-(1) erhalten wurden.

Aus 475 mg des rohen Ketons bereitete man auf übliche Weise 591 mg (93%) eines Semicarbazons vom Smp. 190—195°. Dieses wurde zur Analyse viermal aus Alkohol umkristallisiert, Smp. 202—205° (Zers.).

$C_{12}H_{23}ON_3$  Ber. C 63,68 H 10,29 N 18,65%  
Gef. „ 63,68 „ 10,22 „ 18,60%

394 mg Semicarbazon vermengte man mit 1 g fein zerriebenem Phtalsäureanhydrid und wenig Wasser und destillierte das Gemisch mit Wasserdampf. Nach Ausschütteln des Destillates mit Pentan und Destillation erhielt man 253 mg reines 6-Methyl-cyclodecanon-(1), Sdp. 105° (Badtemperatur)/11 mm,  $n_D^{20} = 1,4760$ ,  $d_4^{23} = 0,9297$ . IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 3.

$C_{11}H_{20}O$  Ber. C 78,51 H 11,98% Gef. C 78,57 H 11,98%

Abbau des 6-Methyl-cyclodecanons-(1) (IV) zur  $\delta$ -Methylsebacin-säure (VII). In die eisgekühlte Suspension von 110 mg trockenem Natriumäthylat in 3 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden 230 mg 6-Methyl-cyclodecanon-(1), 120 mg Äthylformiat und 4 cm<sup>3</sup> Äther zugegeben. Sofort bildete sich eine gelb gefärbte, zähe Masse. Die Luft im Reaktionsgefäß wurde durch Stickstoff verdrängt und das Reaktionsgemisch 15 Std. bei 0° stehengelassen. Das rohe Kondensationsprodukt versetzte man darauf mit Eiswasser und trennte durch Ausschütteln mit Äther 90 mg Neutralteile ab. Das  $\alpha$ -Hydroxymethylen-ke-ton VI wurde nach dem Ansäuern der wässrigen alkalischen Lösung mit eis-kalter 15-proz. Salzsäure in Äther aufgenommen. Dann wurde es durch Schütteln mit 2-n.

kalter Natronlauge wieder in wässrige Lösung gebracht und im Verlaufe von 2 Std. unter ständigem Kühlen mit Eiswasser in kleinen Portionen mit 20 cm<sup>3</sup> 30-proz. Hydrogenperoxyd versetzt. Zur Zerstörung des überschüssigen Hydrogenperoxydes erhitzte man die wässrige Lösung 1 Std. auf dem Wasserbad. Die übliche Aufarbeitung ergab 187 mg farblose saure Anteile. Diese wurden mit Diazomethan verestert. Den Ester destillierte man im Hochvakuum, Sdp. 80° (Badtemperatur)/0,01 mm, und verseifte ihn durch Kochen mit 10-proz. methanolischer Kalilauge.

Die kristalline Säure (159 mg) schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Pentan und Sublimieren bei 80°/0,01 mm bei 60–61°.

Sie gab mit der synthetischen  $\delta$ -Methylsebacinsäure keine Smp.-Erniedrigung und besass ein mit dieser identisches IR.-Absorptionsspektrum.

Synthese der  $\delta$ -Methylsebacinsäure (VII). 3,8 g 3-Methyl-hexandiol-(1,6), das durch Reduktion der  $\beta$ -Methyladipinsäure erhalten worden war, hielt man im Ölbad auf 140° und leitete im Laufe einer Std. Bromwasserstoff durch, den man durch Zutropfen von 15 g Brom in 25 cm<sup>3</sup> siedendes Tetralin erhalten hatte. Das rohe Produkt wurde in Äther aufgenommen und mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Destillation im *Vigreux*-Kolben ergab 6,2 g (84%) reines 1,6-Dibrom-3-methylhexan (IX), Sdp. 116°/11 mm.

$C_7H_{14}Br_2$	Ber. C 32,51	H 5,47	Br 61,95%
	Gef. „ 32,43	„ 5,50	„ 62,02%

7,6 g Malonsäure-diäthylester liess man in eine Lösung von 3,3 g Natriumäthylat in 30 cm<sup>3</sup> abs. Alkohol zutropfen. Die erstarrte Masse wurde durch leichtes Erwärmen wieder in Lösung gebracht, worauf man 5,95 g 1,6-Dibrom-3-methylhexan zufügte. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Std. auf Siedetemperatur erwärmt und dann mit 10 g Kaliumhydroxyd und 10 cm<sup>3</sup> Wasser 1 Std. auf 100° erhitzt. Um nichtreagierte Neutralteile abzutrennen, destillierte man den Alkohol im Vakuum ab und schüttelte die alkalische wässrige Lösung mit Äther aus. Die durch Ansäuern mit verd. Salzsäure und Ausschüteln mit Äther erhaltene Tetracarbonsäure wurde während 1 Std. im Ölbad bei 200° decarboxyliert. Die Destillation im *Hickman*-Kolben ergab 3,6 g einer zähen Flüssigkeit, Sdp. 150° (Badtemperatur)/0,07 mm, die beim Abkühlen zu einer farblosen Masse erstarrte.

Aus 1,27 g der rohen Säure gelangte man nach Veresterung mit Diazomethan und Destillation im *Vigreux*-Kolben zu 1,033 g reinem  $\delta$ -Methylsebacinsäure-dimethylester, Sdp. 85° (Badtemperatur)/0,02 mm,  $n_D^{20} = 1,439$ .

$C_{13}H_{24}O_4$	Ber. C 63,90	H 9,90%	Gef. C 63,80	H 9,97%
-------------------	--------------	---------	--------------	---------

Die Verseifung von 0,72 g  $\delta$ -Methylsebacinsäure-dimethylester mit 5 cm<sup>3</sup> 10-proz. methanolischer Kalilauge gab 0,60 g feste  $\delta$ -Methylsebacinsäure, welche zur Analyse zweimal aus Äther-Pentan umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert wurde, Smp. 61°. IR.-Absorptionsspektrum in KBr Fig. 2, Kurve 4.

$C_{11}H_{20}O_4$	Ber. C 61,09	H 9,32%	Gef. C 60,89	H 9,44%
-------------------	--------------	---------	--------------	---------

6-Hydroxy-6-methyl-cyclodecanon-(1) (X). Die Lösung von 4,3 g 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) in 30 cm<sup>3</sup> Pyridin goss man in kleinen Portionen in eine Suspension, die aus 3,3 g Chrom(VI)-oxyd und 40 cm<sup>3</sup> Pyridin bereitet worden war. Das Gemisch wurde 48 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, das Produkt in Äther aufgenommen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation im *Vigreux*-Kolben erhielt man 2,43 g (57,2%) 6-Hydroxy-6-methyl-cyclodecanon-(1) als zähe Flüssigkeit vom Sdp. 81–83°/0,05 mm.

Das Semicarbazon des Hydroxyketons schmolz nach dreimaligem Umlösen aus Methanol unter Zersetzung bei 210–213°.

$C_{12}H_{23}O_2N_3$	Ber. C 59,72	H 9,61	N 17,41%
	Gef. „ 59,58	„ 9,72	„ 17,56%

1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] (XI). 2,2 g 6-Hydroxy-6-methyl-cyclodecanon-(1) in 10 cm<sup>3</sup> trockenem Äther tropfte man unter Feuchtigkeitsausschluss in eine Suspension von 0,3 g fein pulverisiertem Lithiumaluminiumdeuterid<sup>8)</sup> in 20 cm<sup>3</sup> Äther. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Std. auf Siedetemperatur erwärmt, nach dem Erkalten mit wässriger, gesättigter *Seignette*-Salz-Lösung versetzt und sechsmal mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 2,15 g des kristallinen Reaktionsproduktes vom Smp. 110—112° zurück, aus dem man durch Umkristallisieren aus Benzol 1,8 g (80,5%) reines 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] vom Smp. 120—121° erhielt. IR.-Absorptionsspektrum in KBr Fig. 3, Kurve 6.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>DO<sub>2</sub> Ber. C 70,56 H+D 12,31% Gef. C 70,33 H+D 12,13%  
Atom-% D Ber. 4,54 (100% d. Th.) Gef.<sup>14)</sup> 4,25 (93,6% d. ber. Wertes)

Reaktion des 1-Methyl-cyclodecandiols-(1,6)-[6-D] mit 84-proz. Phosphorsäure. 1,1 g fein zerriebenes 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] liess man mit 30 cm<sup>3</sup> 84-proz. Phosphorsäure 4 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Die gleiche Aufarbeitung wie beim nichtdeuterierten Material ergab 0,91 g rohes Reaktionsprodukt, das zur Isolierung des Keton-Anteils mit einer methanolischen Semicarbazid-Lösung versetzt wurde. Aus 0,9 g rohem Semicarbazon erhielt man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 0,65 g (49% d. Th., berechnet auf XI) reines Semicarbazon von 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D], Smp. 200—202° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 130° am Hochvakuum sublimiert.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>DON<sub>3</sub> Ber. C 63,70 H+D 10,65% Gef. C 63,64 H+D 10,29%  
Atom-% D Ber.<sup>13)</sup> 4,07 (93,6% d. Th.) Gef.<sup>14)</sup> 3,91 (96,1% d. ber. Wertes)

364 mg Semicarbazon wurden mit 1 g pulverisiertem Phthalsäureanhydrid mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten durch Extraktion mit Pentan und Destillation im Kragenkölbchen 190 mg reines 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] (XII) erhalten werden. IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 5.

δ-Methylsebacinsäure-[δ-D] (XIII). 123 mg 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D], 70 mg Äthylformiat und 3 cm<sup>3</sup> abs. Äther wurden in eine eisgekühlte Suspension von 65 mg Natriumäthylat in 3 cm<sup>3</sup> Äther gegossen. Das sofort erstarrte Reaktionsgemisch liess man unter Stickstoff 12 Std. bei 0° stehen. Die gleiche Aufarbeitung wie bei der deuteriumfreien Verbindung sowie die anschliessende analoge Oxydation mit 10 cm<sup>3</sup> 30-proz. Hydrogenperoxyd ergab 95 mg rohe δ-Methylsebacinsäure-[δ-D]. Diese führte man mit Diazomethan in den Dimethylester über und reinigte denselben durch Filtration an einer Säule von 3 g Aluminiumoxyd (Akt. II—III) und Destillation im Kugelrohr. Nach 1stündigem Verseifen des Esters mit 5 cm<sup>3</sup> 10-proz. methanolischer Kalilauge wurden 42 mg δ-Methylsebacinsäure-[δ-D] erhalten, von der man zur Analyse 25 mg im Hochvakuum bei 80° sublimierte. Die Säure kristallisierte erst nach Animpfen mit 0,8 mg deuteriumfreier δ-Methylsebacinsäure und schmolz dann bei 59—60°.

C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>DO<sub>4</sub> Ber. C 60,82 H+D 9,74% Gef. C 60,97 H+D 9,60%  
Atom-% D Ber.<sup>13)</sup> 4,35 (87,0% d. Th.) Gef.<sup>14)</sup> 4,18 (96,1% d. ber. Wertes)

1,6-Dimethyl-cyclodecandiole-(1,6) (XVIa und b). 3,9 g 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) (I) wurden mit dem Komplex aus 3,9 g Chrom(VI)-oxyd in 120 cm<sup>3</sup> Pyridin 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung ergab 3,62 g rohes Oxydationsprodukt, aus dem man nach Umkristallisieren aus Aceton 3,14 g

<sup>13)</sup> Als berechnete Atom-% D bezeichnen wir die Werte, bei denen der Deuteriumgehalt der letzten gemessenen Vorstufe berücksichtigt ist.

<sup>14)</sup> Zur Deuterium-Bestimmung wurden die Substanzen in der von R. C. Anderson, Y. Delabarre & A. A. Bothner-By [Anal. Chemistry **24**, 1298 (1952)] beschriebenen Apparatur im Sauerstoffstrom verbrannt. Das bei der Verbrennung entstandene Wasser reduzierte man nach der Methodik von D. H. W. Den Boer & W. A. J. Borg [Rec. Trav. chim. Pays-Bas **71**, 120 (1952)] mit Magnesiumamalgam bei 450° und bestimmte den Deuteriumgehalt mit einem Consolidated-Nier-Isotope-Ratio Mass Spectrometer Model 21—201.

(81,5% d. Th.) Cyclodecandion-(1,6) vom Smp. 98—100° erhielt. IR.-Absorptionsspektrum in KBr Fig. 4, Kurve 7.

Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid, die aus 10 g Methyljodid und 1,7 g Magnesium in 100 cm<sup>3</sup> Äther bereitet wurde, liess man unter Rühren 2,6 g Cyclodecandion-(1,6) in 100 cm<sup>3</sup> abs. Äther zutropfen und kochte hierauf das Reaktionsgemisch 2 Std. am Rückfluss. Das erkaltete Produkt zersetzte man mit 300 cm<sup>3</sup> gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung und schüttelte es mit Äther aus. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen blieben 2,91 g eines viskosen Öles zurück. Aus diesem konnten durch Begiessen mit 50 cm<sup>3</sup> Benzol 781 mg farblose Kristalle, die unscharf bei 147—163° schmolzen, erhalten werden. Durch Chromatographieren an neutralem Aluminiumoxyd (Akt. II—III) konnten daraus 2 Verbindungen isoliert werden:

Die Elution mit Benzol-Äther ergab 325 mg eines 1,6-Dimethyl-cyclodecandiols-(1,6) vom Smp. 163—166°. Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol-Pentan umkristallisiert und bei 100°/0,001 mm sublimiert, farblose Nadeln vom Smp. 165°. IR.-Absorptionsspektrum in KBr Fig. 5, Kurve 10.

$C_{12}H_{24}O_2$  Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 71,78 H 11,95%

Äther-Methanol (100:1) eluierte 351 mg eines isomeren 1,6-Dimethyl-cyclodecandiols-(1,6) vom Smp. 187—188°. Zur Analyse wurde wiederum aus Benzol-Pentan umkristallisiert und bei 120°/0,001 mm sublimiert, Smp. 188—189°. IR.-Absorptionsspektrum in KBr Fig. 5, Kurve 11.

$C_{12}H_{24}O_2$  Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 71,99 H 12,09%

Verbindung  $C_{11}H_{20}O_2$  (XV). Die in Benzol löslichen Anteile des Gemisches, das bei der Reaktion von Cyclodecandion-(1,6) mit Methylmagnesiumjodid entstanden war, bildeten nach Absaugen des Benzols ein gelbes Öl, aus dem durch Versetzen mit Äther-Pentan 750 mg farblose Kristalle vom Smp. 105—108° ausfielen. Nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Pentan wurden daraus 710 mg farblose Nadeln vom Smp. 110° erhalten. Zur Analyse sublimierte man bei 80°/0,001 mm. IR.-Absorptionsspektrum in KBr Fig. 4, Kurve 8.

$C_{11}H_{20}O_2$  Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,42 H 10,99%

Mit p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin konnte ein p-Nitrobenzoat hergestellt werden, welches sich nach Umkristallisieren aus Methanol bei 133° zersetzte.

$C_{18}H_{23}O_5N$  Ber. C 64,85 H 6,95% Gef. C 64,49 H 6,99%

Reaktion der 1,6-Dimethyl-cyclodecandiole-(1,3) mit 84-proz. Phosphorsäure. a) 110 mg 1,6-Dimethyl-cyclodecandiol-(1,6) vom Smp. 165° wurden fein zerrieben und mit 10 cm<sup>3</sup> 84-proz. Phosphorsäure übergossen. Die Suspension schüttelte man einige Min. kräftig durch und liess sie darauf 4 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Die entstandene Emulsion wurde mit 40 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit Pentan ausgeschüttelt. Die mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 104 mg eines Öls, das bei der Destillation im Kugelrohr 69 mg einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit, Sdp. 90° (Badtemperatur)/11 mm, lieferte. IR.-Absorptionsspektrum Fig. 4, Kurve 9.

$C_{12}H_{20}$  Ber. C 87,73 H 12,27% Gef. C 87,76 H 12,17%

b) 143 mg des bei 188° schmelzenden 1,6-Dimethyl-cyclodecandiols-(1,6) wurden in gleicher Weise mit 10 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure behandelt und aufgearbeitet: Ausbeute 87 mg des farblosen Kohlenwasserstoffs, dessen IR.-Absorptionsspektrum in allen Einzelheiten mit demjenigen des Kohlenwasserstoffs aus dem tiefer schmelzenden Isomeren identisch ist.

$C_{12}H_{20}$  Ber. C 87,73 H 12,27% Gef. C 87,63 H 12,29%

9,5 mg des Kohlenwasserstoffes wurden mit 10 mg Platinoxid-Katalysator in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig hydriert. Die Reaktion kam nach 2 Std. zum Stillstand, nachdem 1,36 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen worden waren.

Die Analysen der Verbindungen, die nicht mit Deuterium markiert waren, wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von *Fr. E. Aeberli* aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Das 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6) (III), das bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) (I) entsteht, gibt mit 84-proz. Phosphorsäure das 6-Methyl-cyclodecanon-(1) (IV), dessen Konstitution durch Abbau zur  $\delta$ -Methylsebacin säure (VII) bestimmt wurde.

Durch Wiederholung dieser Reaktion mit 1-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)-[6-D] (XI) wurde ein 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] (XII) erhalten, woraus geschlossen wird, dass bei der Reaktion eine 1,6-Hydrid- bzw. Deuterid-Verschiebung stattfindet.

Die beiden 1,6-Dimethyl-cyclodecandiole (XVIa und b), die durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Cyclodecandion-(1,6) (XIV) entstehen, geben bei der Behandlung mit 84-proz. Phosphorsäure einen und denselben Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  (wahrscheinlich XVII) und nicht das 6,6-Dimethyl-cyclodecanon-(1) (XVIII), welches bei einer transanularen Pinakolin-Umlagerung entstehen würde.

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

### 167. Contribution à l'étude

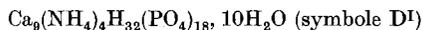
du système quinaire  $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - NO_3^- - PO_4^{---} - H_2O$ .

**XIX. Les solutions saturées, à 25°, de phosphate double de calcium et d'ammonium  $Ca_9(NH_4)_4H_{32}(PO_4)_{18}, 10H_2O$**

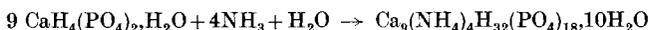
par **R. Flatt, G. Brunisholz et R. Hotz.**

(13 VI 56)

L'étude du système quaternaire  $Ca^{++} - NH_4^+ - H^+ - PO_4^{---} - H_2O$ <sup>1)</sup> a montré qu'il existe un phosphate double de calcium et d'ammonium de la formule



Ce composé, qui renferme 54,4 %  $P_2O_5$  et 2,4 % N, peut être considéré comme un composé d'addition de phosphate monocalcique, d'ammoniac et d'eau:



<sup>1)</sup> Helv. **34**, 884 (1951).