

96. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

72. Mitteilung¹⁾.

Über die katalytische Dehydrocyclisierung des cis-Cyclotetradecens

von V. Prelog und S. Polyák.

(14. III. 57.)

Wie unlängst gezeigt werden konnte, lassen sich die vielgliedrigen Cycloparaffine relativ leicht bei Temperaturen um 400° in der Gasphase an Palladium-Kohle zu aromatischen Kohlenwasserstoffen dehydrocyclisieren²⁾. Über den Reaktionsmechanismus des Cyclisierungsschrittes solcher Dehydrocyclisierungen ist nichts Bestimmtes bekannt. Man kann zuerst folgende zwei einfache Möglichkeiten in Betracht ziehen: a) Die Chemisorption des Kohlenwasserstoffes am Katalysator wird gefolgt von einer Elimination des Wasserstoffes in 1,6 Stellung. Dadurch entsteht ein Cyclohexan-Derivat, welches dann rasch zu einem Benzol-Derivat dehydriert wird³⁾. b) Nach der Chemisorption folgt eine Reihe von 1,2-Eliminationen von Wasserstoff, wodurch ein konjugiertes Cyclopolyen entsteht. Dieses liefert durch eine intramolekulare Dien-Synthese ein Cyclohexadien-Derivat⁴⁾, welches schliesslich zu einem Benzol-Derivat dehydriert wird.

Um Anhaltspunkte für das Vorliegen des Reaktionsmechanismus b) zu erhalten, der uns besonders auf Grund der Struktur von Dehydrocyclisierungsprodukten vielgliedriger Cycloparaffine plausibel schien, untersuchten wir die Dehydrocyclisierung von cis-Cyclotetradecen in der Gasphase an Palladium-Kohle, wobei wir uns der früher beschriebenen Dehydrierungsapparatur bedienten. Das cis-Cyclotetradecen liefert bei der Dehydrocyclisierung ebenso wie das Cyclotetradecan als Hauptprodukt Phenanthren und als Nebenprodukt Anthracen. In Vorversuchen konnten mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur und Transportgasgeschwindigkeit) gefunden werden, bei welchen die Aus-

¹⁾ 71. Mitt. Helv. **40**, 477 (1957).

²⁾ a) V. Prelog & K. Schenker, Helv. **36**, 1181 (1953). b) V. Prelog, Valerie Boarland & S. Polyák, Helv. **38**, 434 (1955).

³⁾ Ein analoger Reaktionsmechanismus wird meistens für Dehydrocyclisierungen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen angenommen. Vgl. die zusammenfassende Darstellung über Dehydrocyclisierungen von C. Hansch, Chem. Rev. **53**, 353 (1953).

⁴⁾ Solche intramolekulare Dien-Synthesen wurden bei Cyclooctatrien (A. C. Cope, A. C. Haven, Jr., F. L. Ramp & E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4867 (1952)), bei Cyclooctatetraen (W. Repppe, O. Schlichting, K. Klager & T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948)) und bei Cyclonatrien (K. Alder & H. A. Dortmann, Chem. Ber. **87**, 1492, 1905 (1954)) beobachtet.

beute an Phenanthren 28% d. Th. und diejenige an Anthracen 4% d. Th. betrug.

Das *cis*-Cyclotetradecen, dessen IR.-Absorptionsspektrum in Fig. 1 (Kurve 1) dargestellt ist, wurde auf dem in Formelübersicht A angegebenen Wege VI \rightarrow X⁵ bereitet, der früher öfters zur Herstellung der niedrigeren Ring-Homologen dieser Verbindung verwendet worden war⁵). Als Ausgangsmaterial diente dabei der Dimethylester der Tetradecandisäure-(1,14) (VI), die aus 1,10-Dibrom-decan (I) durch Malonester-Synthese über die Tetracarbonsäure II erhalten wurde. Zur Charakterisierung von *cis*-Cyclotetradecen bereiteten wir daraus die beiden stereoisomeren Cyclotetradecandiole-(1,2) XI und XII, (IR.-Absorptionsspektren s. Fig. 1, Kurven 3 und 4).

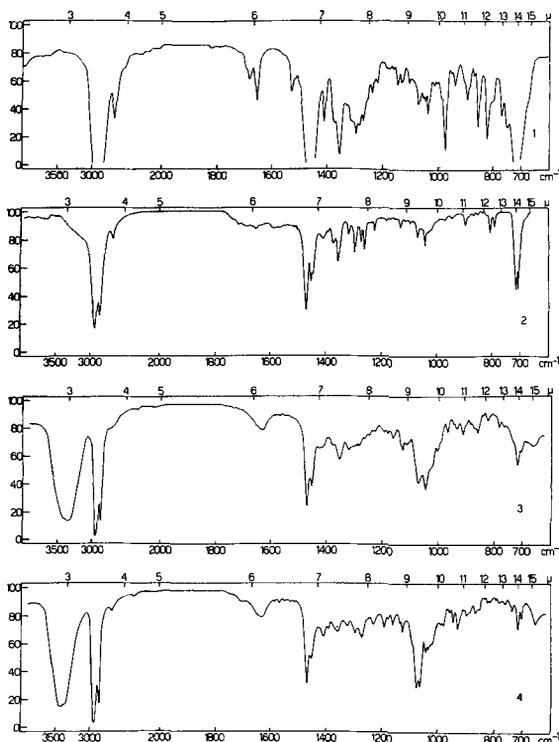


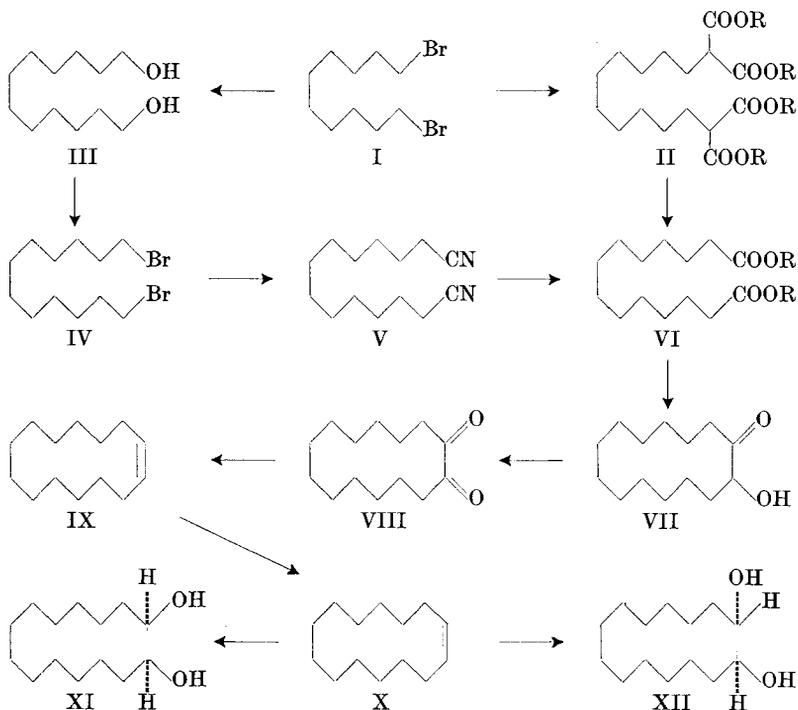
Fig. 1.

Auf einem ähnlichen Wege wie das inaktive *cis*-Cyclotetradecen wurde nun ein mit ¹⁴C markiertes *cis*-Cyclotetradecen hergestellt. Man ging dabei von einer Tetradecandisäure-(1,14)-[1,14-¹⁴C₂] aus, die aus 1,10-Dibrom-decan (I) über 1,12-Dihydroxy-dodecan (III) und 1,12-

⁵) Vgl. Helv. **35**, 1598 (1952); **36**, 471 (1953); **38**, 1776, 1786 (1955).

Dibrom-dodecan (IV) gewonnen wurde. Durch Umsetzung der letzteren Verbindung mit Kaliumcyanid-[^{14}C] und alkalische Hydrolyse des 1,12-Dicyan-dodecans (V) wurde die radioaktive Tetradecandi-säure-(1,14) erhalten, deren Dimethylester auf dem Reaktionswege VI \rightarrow X das cis-Cyclotetradecen-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] lieferte.

Formelübersicht A.

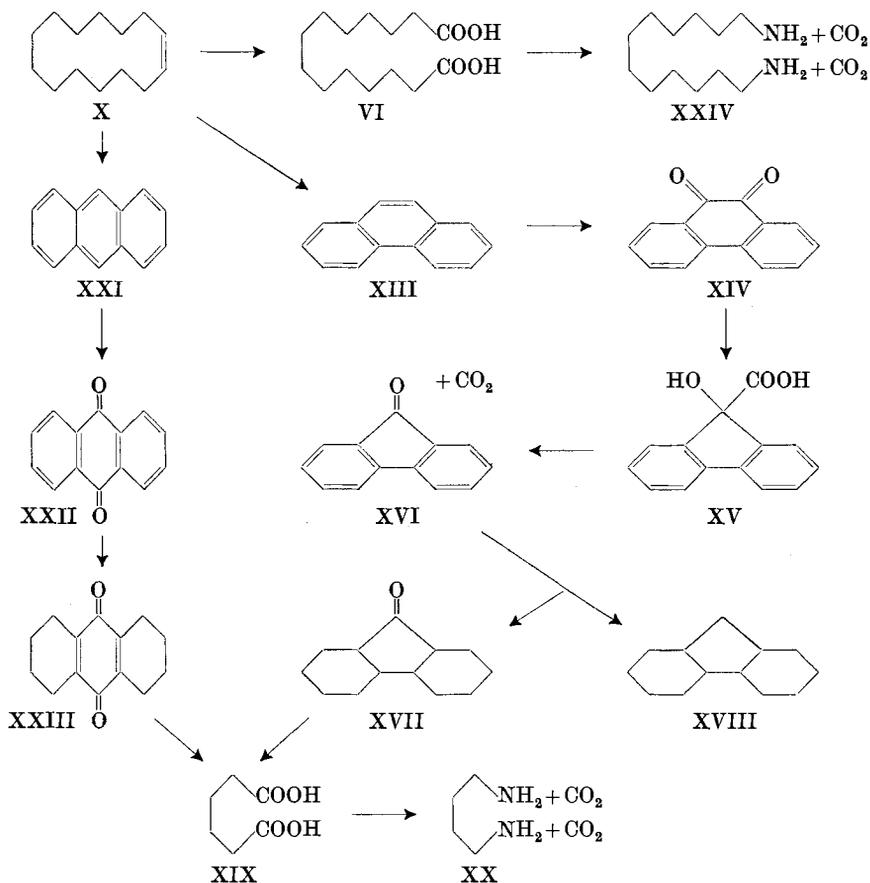


Das markierte cis-Cyclotetradecen wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie das inaktive Produkt dehydrocyclisiert. Es wurde dabei festgestellt, dass etwa 35% der Radioaktivität des Ausgangsmaterials am Katalysator gebunden bleibt. Die aromatischen Produkte der Dehydrocyclisierung, das radioaktive Phenanthren und Anthracen, trennte man durch Chromatographie an Aluminiumoxyd. Beide Kohlenwasserstoffe wurden darauf nach einem Verfahren, das in Formelübersicht B dargestellt ist, systematisch abgebaut, um darin die Radioaktivitätsverteilung zu bestimmen.

Es wäre zu erwarten, dass die Radioaktivität in den aromatischen Dehydrocyclisierungsprodukten, wenn diese nach dem Reaktionsmechanismus b) entstehen, ungleichmässig verteilt ist. In Tab. 1 ist die statistische Radioaktivitätsverteilung im Phenanthren und Anthracen angegeben, die unter der Annahme berechnet ist, dass die

Cyclisierung stattfindet, nachdem durch eine Reihe von konsekutiven 1,2-Eliminationen sich ein System von drei (Spalte iii) bzw. vier (Spalte iiiii) konjugierten Doppelbindungen⁶⁾ gebildet hat.

Formelübersicht B.



Die tatsächliche Verteilung der Radioaktivität im Phenanthren bestimmte man, indem man es zuerst mit Jod(V)-oxyd in Phenanthrenchinon (XIV) überführte⁷⁾, das durch Behandlung mit Kalilauge unter Benzilsäure-Umlagerung⁸⁾ die Diphenylenglykolsäure (XV) gab. Die

⁶⁾ Ein Dien ist erfahrungsgemäss ein besseres Philodien als ein einfach ungesättigter Kohlenwasserstoff (vgl. *K. Alder, Experientia, Suppl.* **2**, 86 (1955)). Es wäre deshalb möglich, dass ein Cyclotetradecatetraen wesentlich rascher intramolekular cyclisiert als ein Cyclotetradecatrien.

⁷⁾ *A. G. Williams, J. Amer. chem. Soc.* **43**, 1911 (1921); *V. I. Khmelevskii & J. Ya. Postovskii, Chem. Abstr.* **32**, 4909 (1938).

⁸⁾ *H. Staudinger, Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 3062 (1906).

Tabelle 1.

Berechnete statistische Radioaktivitätsverteilung im Phenanthren und Anthracen aus cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂] nach dem Reaktionsmechanismus b, bezogen auf die Gesamtradioaktivität = 1,000.

	Kohlenstoffatome		
	1 bis 8	9, 10	11 bis 14
Phenanthren (iii)	0,750	0,000	0,250
(iiii)	0,656	0,063	0,281
Anthracen (iii)	0,750	0,000	0,250
(iiii)	0,625	0,063	0,313
Gleichmässige Verteilung . .	0,570	0,143	0,286

Oxydation der letzteren mit Chrom(VI)-oxyd lieferte in praktisch quantitativer Ausbeute Kohlendioxyd und Fluoren (XVI)⁹⁾, welches letzteres man durch katalytische Hydrierung in ein Gemisch überführte, das nach Analyse und IR.-Absorptionsspektrum (Bande bei 1738 cm⁻¹) aus Perhydrofluoren (XVII) und Perhydrofluoren (XVIII) bestand. Durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd wurde daraus Adipinsäure (XIX) erhalten, die auf übliche Weise nach *Curtius-Schmidt* zu Kohlendioxyd und 1,4-Diamino-butan (XX) abgebaut wurde¹⁰⁾. Die gemessenen Radioaktivitäten der Abbauprodukte von Phenanthren sind in Tab. 2 (oberer Teil) zusammengestellt, in der man die zusammengehörenden Verbindungen zu Gruppen vereinigt

Tabelle 2.

Gemessene Radioaktivität der Abbauprodukte des Phenanthrens und des Anthracens.

Abbau von	Verbindung	ipm. 10 ⁻² /mMol	ipm. 10 ⁻² /mMol × f
Phenanthren	Diphenylenglykolsäure . . .	358,0	25,6
	Kohlendioxyd	24,3	24,3
	Fluoren	339,0	26,1
	Adipinsäure	83,5	13,9
	2 Mol Kohlendioxyd	26,8	13,4
	1,4-Di-benzoylamino-butan. .	54,1	13,5
Anthracen	Octahydro-anthrachinon . . .	4590	328
	2 Mol Kohlendioxyd	630	315
	2 Mol Adipinsäure	3820	319
	Adipinsäure	1910	319
	2 Mol Kohlendioxyd	646	323
	1,4-Di-benzoylamino-butan. .	1330	332

⁹⁾ A. Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. **10**, 123 (1877).

¹⁰⁾ H. J. Urech & V. Prelog, Helv. **40**, 477 (1957).

findet. Neben der Radioaktivität in ipm/mMol ist darin noch dieselbe Radioaktivität, geteilt durch die Anzahl f der aus dem cis-Cyclotetradecen stammenden Kohlenstoffatome angegeben. Man kann auf diese Weise sofort feststellen, dass alle diese Kohlenstoffatome die gleiche Radioaktivität besitzen, unabhängig davon, ob sie im Phenanthren die Stellungen 1 bis 8 oder 9, 10 oder 11 bis 14 einnehmen.

Zum gleichen Ergebnis führte der Abbau des durch Dehydrocyclisierung erhaltenen radioaktiven Anthracens. Dieses wurde mit Jod(V)-oxyd zu Anthrachinon (XXII) oxydiert⁸), welches bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator in salzsaurer Lösung das Octahydro-anthrahydrochinon¹¹) gab. Durch Luftoxydation erhielt man daraus Octahydro-anthrachinon (XXIII), das mit Chrom(VI)-oxyd zu Kohlendioxyd und Adipinsäure (XIX) oxydiert wurde. Die letztere baute man wieder nach *Curtius-Schmidt* zu Kohlendioxyd und 1,4-Diamino-butan ab. Wie die in Tab. 2 (unterer Teil) zusammengestellten Ergebnisse der Radioaktivitätsbestimmungen zeigen, ist auch im Anthracen die Radioaktivität gleichmässig auf alle Kohlenstoffatome verteilt, unabhängig davon, ob sie darin die Stellungen 1 bis 8 oder 9, 10 oder 11 bis 14 einnehmen.

Die Dehydrocyclisierung von cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂] stellt somit eine einfache Methode zur Gewinnung des gleichmässig markierten Phenanthrens und Anthracens dar.

Aus der gleichmässigen Verteilung der Radioaktivität in aromatischen Produkten lassen sich vorläufig keine weitgehenden Schlussfolgerungen in bezug auf den Reaktionsmechanismus der Dehydrocyclisierung ziehen. Es ist *a priori* möglich, dass eine solche Radioaktivitätsverteilung auf intramolekulare oder intermolekulare Wasserstoffverschiebungen, vor oder während der Dehydrocyclisierung, zurückzuführen ist, oder dass die Cyclisierungsreaktion selbst von der Lage der ursprünglichen Doppelbindung unabhängig ist.

Wir haben uns bemüht, besonders die Möglichkeit einer Wasserstoffverschiebung vor der Dehydrocyclisierung auszuschliessen. Zuerst haben wir uns davon überzeugt, dass die Radioaktivitätsverteilung in dem verwendeten cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂] unseren Erwartungen entspricht. Zu diesem Zweck haben wir dieses im Versuch 1 mit Ozon und Hydroperoxyd in die Tetradecandisäure-(1,14) (V) übergeführt, diese nach *Curtius-Schmidt* zu 1,12-Diamino-dodecan (XXIV) und Kohlendioxyd abgebaut und in beiden Abbauprodukten die Radioaktivität bestimmt. Das gleiche cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂] haben wir dann im Versuch 2 durch den leeren Dehydrierungssofen, bei derselben Temperatur und mit gleicher Transportgasgeschwindigkeit wie bei den Dehydrocyclisierungsversuchen durchgeleitet. Im Versuch 3

¹¹) A. Skita, Ber. deutsch. chem. Ges. **58**, 2685 (1925).

verminderten wir bei gleicher Temperatur 10mal die Transportgasgeschwindigkeit und verlängerten dadurch beträchtlich die Verweilzeit in der heissen Zone. Die so behandelten Präparate wurden wieder zum 1,12-Diamino-dodecan und Kohlendioxyd abgebaut, deren Radioaktivität bestimmt wurde. Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie zeigen, dass im cis-Cyclotetradecen die Radioaktivität praktisch ausschliesslich an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 sitzt und dass bei rein thermischer Behandlung keine Wasserstoffverschiebungen stattfinden. Dies schliesst selbstverständlich Wasserstoffverschiebungen am Katalysator nicht aus, welche zu einer gleichmässigen Verteilung der Radioaktivität vor der Cyclisierung führen würden. Die experimentelle Entscheidung darüber, ob eine solche Verteilung durch Wasserstoffverschiebungen oder durch den Reaktionsmechanismus der Cyclisierung (wie z. B. den am Anfang erwähnten Reaktionsmechanismus a) bedingt ist, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten werden.

Tabelle 3.

Gemessene Radioaktivität der Abbauprodukte von cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂].

Versuch-Nr.		ipm. 10 ⁻² /mMol	ipm. 10 ⁻² /mMol × f
1	Tetradecandisäure-(1,14) . . .	5870	419
	2 Mol Kohlendioxyd	5760	2880
	1,12-Di-benzoylamino-dodecan	110	9
2	Tetradecandisäure-(1,14) . . .	4240	303
	2 Mol Kohlendioxyd	4220	2110
	1,12-Di-Benzoylamino-dodecan	150	13
3	Tetradecandisäure-(1,14) . . .	5280	377
	2 Mol Kohlendioxyd	5060	2530
	1,12-Di-benzoylamino-dodecan	0	0

Ein überraschendes Ergebnis erhielten wir, als wir das cis-Cyclotetradecen unter den Bedingungen der Dehydrocyclisierung durch den Dehydrierungssofen durchlaufen liessen, der statt 5-proz. Palladium-Kohle nur die entsprechende Menge Aktivkohle Desorex R enthielt, welche wir zur Herstellung des Palladium-Kohle-Katalysators verwenden. Das Produkt einer solchen Behandlung enthielt etwa 22% Phenanthren und 2% Anthracen, also ungefähr gleichviel, wie in Anwesenheit von Palladium. Es scheint somit, dass das Palladium bei unseren Dehydrocyclisierungsversuchen keine wesentliche Rolle spielt. Diese Schlussfolgerung liess sich bei der Dehydrocyclisierung von Cyclodecan und Cyclodecen zu Azulen und Naphtalin voll bestätigen und wir wollen darüber in einem anderen Zusammenhang berichten.

Der Rockefeller Foundation in New York und dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung danken wir für die Unterstützung.

Experimenteller Teil¹²⁾.

Herstellung des inaktiven cis-Cyclotetradecens und seiner Derivate.

Tetradecandisäure-(1,14)-dimethylester (VI). Zum Natrium-malonester, der aus 324 g Malonsäure-diäthylester und einer Natriumäthylat-Lösung aus 38,5 g Natrium und 500 ml abs. Alkohol bereitet wurde, gab man unter Eiskühlung in Portionen 203 g 1,10-Dibrom-decan zu. Nach dem Abklingen der ersten heftigen Reaktion erwärmte man 24 Std. unter Rückfluss am Wasserbad. Zum Reaktionsprodukt fügte man langsam einen Überschuss an konz. Natronlauge hinzu und kochte weitere 5 Std. Die gebildete Tetracarbonsäure wurde mit einem Überschuss an Salzsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Der Rückstand nach dem Abdestillieren von Äther wurde in einem Ölbad langsam auf 180° erhitzt. Die Decarboxylierung war nach 2 Std. beendet, worauf die rohe Tetradecandisäure-(1,14) durch 6stündiges Kochen mit 600 ml abs. Methanol und 60 ml konz. Schwefelsäure verestert wurde. Das überschüssige Methanol dampfte man im Vakuum ab, der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde gründlich mit verd. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Destillation erhielt man 140,7 g (73% d. Th.) Tetradecandisäure-(1,14)-dimethylester, Sdp. 165–167°/0,5 mm, Smp. 40–41°¹³⁾.

2-Hydroxy-cyclotetradecanon-(1) (VII). Aus 130 g reinem Tetradecandisäure-(1,14)-dimethylester wurden nach dem Acyloin-Verfahren¹⁴⁾¹⁵⁾ in etwa 6 l abs. Xylol mit 46 g Natrium 80,0 g (78% d. Th.) rohes 2-Hydroxy-cyclotetradecanon-(1), Sdp. 125–130°/0,01 mm, erhalten.

Cyclotetradecandion-(1,2) (VIII). 56 g 2-Hydroxy-cyclotetradecanon-(1) wurden in 300 ml Essigsäure und 300 ml Wasser mit 104,5 g Kupfer(II)-acetat 3 Std. zum Sieden erhitzt. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt extrahiert man mit tiefsiedendem Petroläther. Das gelbe Diketon siedete bei 93–94°/0,01 mm, Ausbeute 41,1 g (77% d. Th.).

Das Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon¹⁴⁾ schmolz bei 295°.

$C_{26}H_{32}O_8N_8$ Ber. C 53,42 H 5,52% Gef. C 53,40 H 5,47%

Cyclotetradecin (IX). Cyclotetradecandion-(1,2) wurde mit der doppelten Menge wasserfreiem Hydrazin im Einschlussrohr gut durchgemischt und über Nacht auf 100° erhitzt. Die gelbliche kristalline Masse, die sich beim Abkühlen ausgeschieden hat, wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, Smp. 94–96°, Ausbeute 84% d. Th.

Zu einer Suspension von 8 g fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd, 25 g gelbem Quecksilber(II)-oxyd und 25 g wasserfreiem Natriumsulfat in 200 ml abs. Toluol, die in einem Ölbad zum heftigen Sieden erhitzt wurde, gab man unter Rühren mit einem Vibrator in kleinen Portionen 8,29 g umkristallisiertes Cyclotetradecandion-(1,2)-bishydrazon. Das Reaktionsgefäß war mit einem Rückflusskühler und Wasserabscheider versehen, in dem sich nach 1 ½ Std. Kochen 1,5 ml Wasser ansammelten. Das Reaktionsprodukt wurde über Celite filtriert und der Niederschlag mit Pentan nachgewaschen. Zum Filtrat fügte man 45 ml Wasser zu und destillierte das Gemisch langsam durch eine *Vigreux*-Kolonnen, bis alles Toluol als azeotropes Gemisch entfernt war. Den Destillationsrückstand verdünnte man mit Pentan und filtrierte die Lösung durch eine Säule von 250 g Aluminiumoxyd (alkalisch, Akt. I–II). Das Cyclotetradecin bildete nach Destillation ein farbloses Öl von eigentümlichem Geruch, Sdp. 132–135°/11 mm. Die Ausbeuten schwankten zwischen 47–73% d. Th., wobei kleinere Ansätze die besseren Ausbeuten lieferten.

$C_{14}H_{24}$ Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,45 H 12,61%

¹²⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

¹³⁾ P. Chuit, Helv. **9**, 264 (1926), gibt an Sdp. 193–194°/8 mm, Smp. 43°.

¹⁴⁾ a) V. Prelog L. Frenkiel, Margrit Kobelt & P. Barman, Helv. **30**, 1741 (1947).

b) M. Stoll & A. Rouvé, Helv. **30**, 1822 (1947).

¹⁵⁾ V. Prelog, K. Schenker & Hs. H. Günthard, Helv. **35**, 1598 (1952).

cis-Cyclotetradecen (X). Cyclotetradecin wurde mit der halben Gewichtsmenge Lindlar-Katalysator¹⁶⁾ in abs. Methanol hydriert. Nach Aufnahme von etwa 1 Mol Wasserstoff extrahierte man mit tiefsiedendem Petroläther und destillierte die Auszüge im Vakuum. Das so erhaltene cis-Cyclotetradecen bildete eine farblose Flüssigkeit vom Smp. 136—138°/13 mm, die beim Stehen zu einer kristallinen Masse, Smp. 28°, erstarrte. IR.-Absorptionsspektrum (Schmelze): Fig. 1, Kurve 1.

$C_{14}H_{26}$ Ber. C 86,51 H 13,49% Gef. C 86,33 H 13,52%

Cyclotetradecan. Durch katalytische Hydrierung mit Platinoyd-Katalysator in Eisessig gibt das cis-Cyclotetradecen das Cyclotetradecan, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 54° schmolz. IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 2.

$C_{14}H_{28}$ Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,48 H 14,41%

cis-Cyclotetradecandiol-(1,2) (XI). Eine Lösung von 258 mg cis-Cyclotetradecen in 10 ml Äther wurde mit einer Lösung von 338 mg Osmium(VIII)-oxyd in 15 ml Äther vermischt und über Nacht stehengelassen. Das ausgeschiedene feste Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und durch Schütteln mit 1,2 g Kaliumhydroxyd und 1,2 g Mannit in 20 ml Wasser und 50 ml Methylenchlorid verseift. Das durch Eindampfen der Methylenchlorid-Lösung erhaltene rohe Diol wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum sublimiert, Smp. 129°. IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 3.

$C_{14}H_{28}O_2$ Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,29 H 12,25%

trans-Cyclotetradecandiol-(1,2) (XII). 857 mg cis-Cyclotetradecen liess man mit einem geringen Überschuss einer frisch bereiteten, titrierten ätherischen Phtalmonopersäure-Lösung¹⁷⁾ 10 Tage bei 3° stehen. Nachdem der Überschuss an Persäure mit Kaliumjodid zerstört worden war, extrahierte man das Reaktionsprodukt mit Äther. Die mit Natriumthiosulfat-Lösung, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge hinterliessen beim Eindampfen ein neutrales farbloses Öl, welches an 30 g Aluminiumoxyd (alkalisch, Akt. I) chromatographiert wurde. Aus den Petroläther-Eluaten konnten 217 mg cis-Cyclotetradecen regeneriert werden. Mit Benzol-Methanol 30:1 liessen sich 490 mg einer kristallinen Verbindung eluieren, die nach Umkristallisieren aus Aceton-Petroläther oder Äther-Petroläther bei 100—101° schmolz und zur Analyse im Hochvakuum sublimiert wurde. IR.-Absorptionsspektrum in KBr: Fig. 1, Kurve 4.

$C_{14}H_{28}O_2$ Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,40 H 12,37%

Herstellung von cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂].

Tetradecandisäure-(1,14)-[1,14-¹⁴C₂]-dimethylester. Die Grignard'sche Verbindung aus 30,0 g 1,10-Dibrom-decan und 7,3 g Magnesium-Spänen in 150 ml abs. Äther wurde in drei Portionen mit 9,0 g gut getrocknetem Paraformaldehyd in 200 ml abs. Äther versetzt und die Suspension 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch zersetzte man mit verd. Schwefelsäure und extrahierte die wässrige Lösung mit Äther. Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumcarbonat-, Natriumhydrogensulfid-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Das 1,12-Dihydroxy-dodecan (III), Sdp. 120—128°/0,2 mm, erstarrte zu einer weissen kristallinen Masse, Ausbeute 7,7 g (38%). Bei grösseren Ansätzen erhielten wir etwas niedrigere Ausbeuten.

In 24,2 g 1,12-Dihydroxy-dodecan, das auf 130—140° erhitzt wurde, leitete man während 1 ½ Std. trockenen Bromwasserstoff ein, der aus 160 g Brom und 130 g Tetralin entwickelt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert, Ausbeute 23,3 g (60%) 1,12-Dibrom-dodecan (IV) vom Sdp. 115—119°/0,08 mm, Smp. etwa 30°.

¹⁶⁾ H. Lindlar, Helv. **35**, 446 (1952).

¹⁷⁾ H. Boehme, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 379 (1937).

Die aus 400 mg Bariumcarbonat- ^{14}C ¹⁸⁾ entsprechend einer Aktivität von ungefähr 2,0 mC, auf übliche Weise¹⁹⁾ hergestellte alkoholische Lösung von Kaliumcyanid- ^{14}C wurde mit der theoretischen Menge von 1,12-Dibrom-dodecan umgesetzt und das erhaltene 1,12-Dicyan-dodecan (V) im Reaktionsgemisch direkt mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols in Freiheit gesetzte Säure wurde in Äther aufgenommen und mit Diazomethan verestert.

cis-Cyclotetradecen-[1,2- $^{14}\text{C}_2$]. Der markierte Tetradecandisäure-(1,14)-dimethylester wurde mit inaktivem Ester auf 4,177 g verdünnt und auf übliche Weise¹⁰⁾ mit Natrium in Xylol kondensiert. Das erhaltene radioaktive 2-Hydroxy-cyclotetradecanon-(1) führte man nach dem bei der Herstellung der inaktiven Verbindung beschriebenen Verfahren in das cis-Cyclotetradecen-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] über, welches mit inaktivem Produkt auf 3,403 g verdünnt wurde. Durch Mikrohydrierungen²⁰⁾ wurden die Doppelbindungszahlen 0,940 und 0,951 gefunden; das Präparat enthielt demnach $5,5 \pm 2,5\%$ Cyclotetradecan. In diesem ist selbstverständlich die Radioaktivität gleichmäßig verteilt, eine kleine Überschlagsrechnung zeigt jedoch, dass die dadurch verursachten Änderungen in der Radioaktivitätsverteilung innerhalb der Fehlergrenzen unserer Arbeitsmethodik liegen.

Es wurde vorgezogen, die Radioaktivität des cis-Cyclotetradecens nach der Hydrierung zum Cyclotetradecan zu bestimmen, da das letztere wegen seines höheren Smp. leichter zu handhaben ist. Zur Analyse wurde mit inaktivem Material verdünnt, Verdünnungsfaktor 9,080. $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ -Aktivität²¹⁾: 10460 ipm, Substanzaktivität: $4,16 \cdot 10^6$ ipm/mMol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,64; 85,82 H 14,08; 14,46%

Dehydrocyclisierung von cis-Cyclotetradecen.

Die Dehydrocyclisierungsversuche wurden in der früher beschriebenen^{2b)} Apparat aus nichtrostendem Stahl ausgeführt. Als Katalysator diente 5-proz. Palladium-Kohle, die ausgehend von der Aktivkohle Desorex R 1—3 mm hergestellt wurde²²⁾. Die Schichtdicke des Katalysators betrug 20 mm. Als Trägergas wurde Glühlampenstickstoff verwendet. Die zu dehydrierende Verbindung spritzte man, im gleichen Volumen Benzol gelöst, mit einer konstanten Geschwindigkeit von $286 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ in den Reaktionsraum. Die Reaktionsprodukte wurden in einer Gaswaschflasche mit Sinterglasboden in Pentan aufgefangen, auf 100 ml aufgefüllt, und zur Bestimmung der Ausbeute mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, bei $296 \text{ m}\mu$ (Phenanthren $\epsilon = 11300$, Anthracen $\epsilon = 533$) und bei $380 \text{ m}\mu$ (Anthracen $\epsilon = 6075$, Phenanthren $\epsilon = 0$) photometriert.

Die optimale Temperatur und die optimale Trägergasgeschwindigkeit wurden durch statistische Versuchsplanung²³⁾ mit inaktivem cis-Cyclotetradecen ermittelt. Die Trägergasgeschwindigkeit wurde als mittlere Frontwanderungsgeschwindigkeit des Stickstoffes im leeren Reaktionsraum in $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ definiert. Für die erste Versuchsreihe wählte man als Basis $t = 431^\circ$ und $v = 4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, und als Arbeitseinheiten für die Variablen x_t und x_v 27° und $1 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. Als erster Versuchsplan wurde ein vollständiger Block von 2×2 Versuchen ausgeführt. In der Tab. 4, Versuchsreihe 1, sind die photometrisch bestimmten Ausbeuten an Phenanthren y_p und Anthracen y_A , die wir dabei erhielten, zusammengestellt.

¹⁸⁾ Bezogen von *Radiochemical Centre*, Amersham, Bucks., England.

¹⁹⁾ *V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By & J. Würsch*, *Helv.* **38**, 1095 (1955).

²⁰⁾ *N. Clauson-Kaas & F. Limborg*, *Acta chim. scand.* **1**, 884 (1947).

²¹⁾ Über die Analyse und Aktivitätsbestimmung vgl. Anm. 1, *Helv.* **38**, 1109 (1955). Die angegebenen Aktivitäten stellen Mittelwerte dar. Bei den verdünnten Analysenpräparaten ist der Verdünnungsfaktor schon berücksichtigt.

²²⁾ *E. Kováts, Pl. A. Plattner & Hs. H. Günthard*, *Helv.* **37**, 983 (1954).

²³⁾ Vgl. *O. L. Davies*, *Design and Analysis of Industrial Experiments*, 2nd Ed. Oliver and Boyd, London 1956, Kapitel 11.

Wenn man annimmt, dass die Bedingungen weit von den optimalen seien, so kann man innerhalb des abgetasteten Parameterfeldes die „Ausbeuteberge“ näherungsweise durch die Ebenen:

$$y_P = 17,10 + 4,60x_t + 1,45x_v \text{ und } y_A = 2,78 + 1,33x_t + 0,33x_v$$

beschreiben. Um möglichst rasch zum Ausbeutemaximum zu gelangen, musste man nun weitere Versuche auf dem Wege des steilsten Anstiegs ausführen. Für die zweite Versuchsreihe wurde auf diesem Wege eine neue Basis $t = 485^\circ$ und $v = 4,5 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ gewählt, als Arbeitseinheiten für x_t und x_v nahm man 20° und $1 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ an. Da man vermutete, dass sich die neue Basis nahe am Ausbeutemaximum befindet, führte man hier einen Block von 3×3 Versuchen aus, um die Krümmung des „Ausbeuteberges“ in der Nähe des Maximums zu berücksichtigen. Die Ergebnisse dieser Versuche, welche in Tab. 4, Versuchsreihe 2, dargestellt sind, führten zu Polynomen zweiten Grades, welche als Annäherung der „Ausbeuteberge“ in der Nähe des Maximums dienen:

$$y_P = 27,53 + 0,32x_v - 0,65x_v^2 - 0,70x_t - 2,00x_t^2 - 0,08x_vx_t$$

$$y_A = 4,45 + 0,08x_v - 0,08x_v^2 + 0,02x_t - 0,48x_t^2 - 0,02x_vx_t$$

Daraus liessen sich folgende Maxima berechnen:

für Phenanthren $y_{P \text{ max.}} = 27,6\%$ bei $t_{\text{opt.}} = 482^\circ$ und $v_{\text{opt.}} = 4,75 \text{ cm sec.}^{-1}$

für Anthracen $y_{A \text{ max.}} = 4,5\%$ bei $t_{\text{opt.}} = 485^\circ$ und $v_{\text{opt.}} = 5,00 \text{ cm sec.}^{-1}$

Für weitere Dehydrocyclisierungsversuche wurden auf Grund dieser Ergebnisse $t = 483^\circ$ und $v = 4,85 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ gewählt.

Tabelle 4.

Versuchsreihe	x_t	t°	x_v	$v \text{ cm} \cdot \text{sec.}^{-1}$	$y_P \%$	$y_A \%$
1	-1	404	+1	5	13,9	1,6
	+1	458	-1	3	20,2	3,6
	-1	404	-1	3	11,1	1,3
	+1	458	+1	5	23,2	4,6
2	-1	465	-1	3,5	25,6	3,8
	0	485	-1	3,5	26,1	4,2
	+1	505	-1	3,5	24,0	3,9
	-1	465	0	4,5	25,8	4,0
	0	485	0	4,5	27,7	4,4
	+1	505	0	4,5	25,1	4,0
	-1	465	+1	5,5	26,0	3,9
	0	485	+1	5,5	27,5	4,6
	+1	505	+1	5,5	24,1	3,9

Als man unter diesen Standard-Bedingungen den Reaktionsraum statt mit dem 5-proz. Palladium-Kohle-Katalysator mit reiner Aktivkohle Desorex R 1—3 mm füllte, die vorher 6 Tage mit Wasserdampf gespült und dann im Vakuum entgast worden war, erhielt man nach photometrischer Bestimmung 22,0% Phenanthren und 1,8% Anthracen. Die Aktivkohle Desorex R enthält nach der Analyse 2,3% Verbrennungsrückstand.

Zur Dehydrocyclisierung von radioaktivem cis-Cyclotetradecen wurde ein frischer 5-proz. Palladium-Kohle-Katalysator zuerst während 3 Tagen 6 Std. täglich bei 350° mit Decalin voraktiviert. Darauf wurden während 3 Tagen insgesamt 3,007 g cis-Cyclotetradecen-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] in 3 ml Benzol dehydrocyclisiert. Jeden Tag wurde am Ende 1—2 Std.

Glühlampenstickstoff durchgeblasen, um die Reaktionsprodukte möglichst vollständig zu desorbieren.

Die Reaktionsprodukte wurden in einem Benzol-Hexan-Gemisch aufgefangen und nach dem Eindampfen der Lösungsmittel in Pentan-Lösung an 300 g Aluminiumoxyd (alkalisch, Akt. I) chromatographiert. Die Pentan-Eluate, 579 mg, zeigten keine Absorption im UV., die Pentan-Benzol (4:1)-Eluate, 730 mg, bestanden nach dem UV.-Absorptionsspektrum hauptsächlich aus Phenanthren und die Pentan-Benzol (1:1)-Eluate, 244 mg, enthielten die Hauptmenge des Anthracens. Die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen betrug etwa 34% d. Th.

Die Radioaktivität des Katalysators wurde durch Verbrennung von Proben aus drei verschiedenen Schichten des Reaktionsraumes bestimmt. Man fand dabei folgende mittlere $Ba^{14}CO_3$ -Aktivitäten²¹⁾: obere Schicht (3,74 g) 819 ipm, mittlere Schicht (6,40 g) 693 ipm, untere Schicht (5,79 g) 652 ipm. Daraus lässt sich errechnen, dass ungefähr 35% der Radioaktivität des Ausgangsmaterials am Katalysator gebunden blieb.

Das radioaktive Phenanthren wurde zur Analyse aus wässrigem Alkohol umkristallisiert und 11,925fach mit inaktivem Phenanthren verdünnt.

$C_{14}H_{10}$ Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,12; 94,45; 94,14 H 5,62; 5,71; 5,69%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität²¹⁾: 10240 ipm, Substanz-Aktivität: $4,070 \cdot 10^6$ ipm/mMol.

Das radioaktive Anthracen kristallisierte man aus Alkohol-Benzol und Äther um und verdünnte es zur Analyse 47,401fach mit der inaktiven Verbindung.

$C_{14}H_{10}$ Ber. C 94,34 H 5,66% Gef. C 94,24; 94,16 H 5,54; 5,73%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität²¹⁾: 10060 ipm, Substanz-Aktivität: $4,000 \cdot 10^6$ ipm/mMol.

Abbaureihen.

Abbau von cis-Cyclotetradecen-[1,2- $^{14}C_2$]. Es wurden drei Proben von cis-Cyclotetradecen-[1,2- $^{14}C_2$], welches vorher mit der inaktiven Verbindung verdünnt worden war, abgebaut: ein Präparat direkt nach der Herstellung (Versuch 1), ein Präparat, welches den leeren Reaktionsofen unter den Standard-Bedingungen der Dehydrocyclisierung durchlief (Versuch 2) und ein Präparat, das den leeren Reaktionsofen unter den Standard-Bedingungen der Dehydrocyclisierung, aber mit 10mal kleinerer Transportgasgeschwindigkeit durchlief (Versuch 3). Die beiden thermisch behandelten Präparate zeigten im UV. nur eine Endabsorption.

Tetradecandisäure-(1,14). Etwa 500 mg cis-Cyclotetradecen wurden in 15 ml Äthylacetat unter Eis-Kochsalz-Kühlung $1\frac{1}{2}$ Std. mit einem Strom von $0,4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ eines 4-proz. Ozon-Sauerstoff-Gemisches ozonisiert. Das Äthylacetat dampfte man dann bei Zimmertemperatur im Vakuum ab, den Rückstand löste man in 10 ml Dioxan und versetzte die Lösung tropfenweise mit 2 ml 30-proz. Wasserstoffperoxyd. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Dioxan im Vakuum eingedampft und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Aus den ätherischen Auszügen wurde die Tetradecandisäure-(1,14) auf übliche Weise durch Ausziehen mit Natriumcarbonat-Lösung und Fällern mit Salzsäure erhalten. Zur Analyse verdünnte man mit inaktiver Tetradecandisäure-(1,14) und kristallisierte aus Äthylacetat-Petroläther um; Smp. 123 bis 124^o.

$C_{14}H_{26}O_4$ Ber. C 65,08 H 10,14%

Versuch 1. Gef. C 65,15; 65,10% H 10,25; 10,01%

$^{14}CO_2$ -Aktivität²⁴⁾: 41900 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $5,87 \times 10^5$ ipm/mMol

Versuch 2. Gef. C 65,23; 64,80% H 10,04; 10,18%

$^{14}CO_2$ -Aktivität²⁴⁾: 30300 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $4,24 \times 10^5$ ipm/mMol

Versuch 3. Gef. C 65,30% H 10,16%

$^{14}CO_2$ -Aktivität²⁴⁾: 37700 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $5,28 \times 10^5$ ipm/mMol

²⁴⁾ Über die Methodik der Aktivitätsbestimmung vgl. Anm. Helv. **40**, 486 (1957).

CO₂ und 1,12-Di-benzoylamino-dodecan aus Tetradecandisäure-(1,14). Der Abbau von Tetradecandisäure-(1,14) nach *Curtius-Schmidt* wurde unter den früher mehrmals beschriebenen Standard-Bedingungen¹⁰⁾¹⁹⁾ ausgeführt, mit dem Unterschied, dass man das abgespaltene Kohlendioxyd nicht in Natronlauge, sondern in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle auffing. Das Kohlendioxyd wurde dann wie üblich mit Bariumchlorid-Ammoniumchlorid-Lösung als Bariumcarbonat gefällt; letzteres wurde zentrifugiert und mit Wasser gewaschen, worauf es im Vakuum wieder mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und im Proportional-Zählrohr gezählt wurde.

Versuch 1. ¹⁴CO₂-Aktivität²⁴⁾: $2,88 \times 10^5$ ipm/mMol

Versuch 2. ¹⁴CO₂-Aktivität²⁴⁾: $2,11 \times 10^5$ ipm/mMol

Versuch 3. ¹⁴CO₂-Aktivität²⁴⁾: $2,53 \times 10^5$ ipm/mMol

Das Reaktionsgemisch nach dem Abbau wurde mit 5-n. Natronlauge alkalisch gemacht und mit einem Überschuss an Benzoylchlorid behandelt. Nach $\frac{1}{2}$ Std. Erwärmen auf dem Wasserbad, liess man mehrere Std. im Eisschrank stehen. Das ausgeschiedene 1,12-Di-benzoylamino-dodecan wurde aus Alkohol oder Aceton-Alkohol umkristallisiert, Smp. 152—153°.

C₂₆H₃₆O₂N₂ Ber. C 76,43 H 8,88%

Versuch 1. C 76,30; 76,65% H 9,03; 8,87%

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴⁾²⁵⁾: 410 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $0,11 \times 10^5$ ipm/mMol

Versuch 2. Gef. C 76,45; 76,15% H 8,83; 8,98%

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴⁾²⁵⁾: 575 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $0,15 \times 10^5$ ipm/mMol

Versuch 3. Gef. C 76,25 H 8,99%

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴⁾²⁵⁾: 0, Substanz-Aktivität: 0

Abbau des radioaktiven Phenanthrens. Phenanthrenchinon (XIV). 730 mg der Phenanthren-Fraktion aus dem Chromatogramm der Dehydrocyclisierungsprodukte wurden in wenig Eisessig mit 1,5 g Jod(V)-oxyd 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgezogen. Aus den ätherischen Auszügen entfernte man das Jod durch Ausschütteln mit 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung. Nach dem Eindampfen blieben 798 mg Phenanthrenchinon, Smp. 200 bis 202°, zurück.

CO₂ und Diphenylenglykolsäure (XV) aus Phenanthrenchinon. Das erhaltene Phenanthrenchinon erhitzte man $1\frac{1}{2}$ Std. mit 40 ml 2-n. Natronlauge unter Rückfluss. Durch Ausziehen des Reaktionsgemisches mit Äther konnten 130 mg Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die sauren Reaktionsprodukte, die nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausschütteln mit Äther anfielen, chromatographierte man an 300 g Standard-Cellulose-Pulver mit einem Alkohol-Wasser-Ammoniak (8:1:1)-Gemisch als Eluierungsmittel. Die Trennung wurde papierchromatographisch verfolgt. Die mittleren Fraktionen, welche die Diphenylenglykolsäure enthielten, wurden unter Zuhilfenahme von inaktivem Material 4mal aus Alkohol-Benzol umkristallisiert. Man erhielt so 392 mg reiner Diphenylenglykolsäure, Smp. 164—165°.

C₁₄H₁₆O₃ Ber. C 74,33 H 4,46% Gef. C 74,40; 74,10 H 4,60; 4,58%

Ba¹⁴CO₃-Aktivität²¹⁾: 902 ipm, Substanz-Aktivität: $3,58 \times 10^4$ ipm/mMol

CO₂ und Fluoren (XVI) aus Diphenylenglykolsäure. Die Oxydation der Diphenylenglykolsäure zu Fluoren führte man in einem Schliffkolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler aus, der mit einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle verbunden

²⁵⁾ Da die Blindwerte beim Zählen in dem Proportional-Zählrohr etwas schwanken, haben wir bei kleinen Aktivitäten sofort nach der Bestimmung die entsprechende inaktive Verbindung verbrannt und den gefundenen Wert von der Aktivität der radioaktiven Verbindung abgezogen.

war. Die Apparatur, in der 100 mg Diphenylenglykolsäure vorlagen, spülte man zuerst gründlich mit Glühlampenstickstoff aus. Dann wurden durch einen Gummiabschluss am Rückflusskühler in den Schlifffkolben mit einer Injektionsspritze 60 mg Chrom(VI)oxyd in 20 ml 90-proz. Essigsäure eingeführt und der Kolben unter Durchleiten von Glühlampenstickstoff 3 Std. auf 95° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Kohlendioxyd aus der Kühlfalle im Vakuum mit einer Bariumchlorid-Ammoniumchlorid-Lösung als Bariumcarbonat gefällt und nach dem Standard-Verfahren im „Flow-Counter“ gemessen.

Ba¹⁴CO₃-Aktivität²¹): 857 ipm, Substanz-Aktivität: $2,43 \times 10^3$ ipm/mMol

Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Aus drei Ansätzen (380 mg Diphenylenglykolsäure) erhielt man nach Umkristallisieren aus Äther-Petroläther 270 mg Fluorenon vom Smp. 82—83°.

C₁₃H₈O Ber. C 86,65 H 4,48% Gef. C 86,80; 86,50 H 4,56; 4,63%

Ba¹⁴CO₃-Aktivität²¹): 920 ipm, Substanz-Aktivität: $3,39 \times 10^1$ ipm/mMol

Adipinsäure (XIX). 260 mg Fluorenon wurden in Eisessig mit 0,3 g Platinoxid-Katalysator hydriert. Die Hydrierung kam nach Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff praktisch zum Stillstand. Das Hydrierungsprodukt wurde vom Katalysator abdekantiert und mit 2 g Chrom(VI)-oxyd in 17 ml Wasser und 70 ml Eisessig 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Das mit Wasser verdünnte Reaktionsgemisch wurde in einem *Kutscher-Steudel*-Extraktor mit Äther extrahiert. Das Öl, welches nach dem Eindampfen der ätherischen Auszüge zurückblieb, lieferte nach Umlösen aus Äthylacetat 62 mg Adipinsäure, welche unter Zugabe von inaktivem Material mehrmals aus Äthylacetat umkristallisiert wurde, Ausbeute 134 mg Adipinsäure vom Smp. 150—151°.

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,00; 49,05 H 7,15; 7,06%

Ba¹⁴CO₃-Aktivität²¹): 490 ipm, Substanz-Aktivität: $8,35 \times 10^3$ ipm/mMol

CO₂ und 1,4-Di-benzoylamino-butan aus Adipinsäure. Den *Curtius-Schmidt*-Abbau der Adipinsäure führte man nach dem früher beschriebenen Verfahren¹⁰⁾ aus. Das abgespaltene Kohlendioxyd wurde für die Radioaktivitätsmessung in das Bariumcarbonat übergeführt.

Ba¹⁴CO₃-Aktivität²¹): 471 ipm, Substanz-Aktivität: $1,34 \times 10^3$ ipm/mMol

Das erhaltene 1,4-Di-benzoylamino-butan schmolz bei 179—179,5°.

C₁₈H₂₀O₂N₂ Ber. C 72,95 H 6,80% Gef. C 72,80; 72,85 H 7,01; 6,97%

Ba¹⁴CO₃-Aktivität²¹): 106 ipm, Substanz-Aktivität: $5,41 \times 10^3$ ipm/mMol

Abbau des radioaktiven Anthracens. Anthrachinon (XXII). 244 mg der Anthracen-Fraktion, die beim Chromatographieren der Dehydrocyclisierungsprodukte anfiel, wurden in wenig Eisessig mit 1,0 g Jod(V)-oxyd 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 109 mg Anthrachinon vom Smp. 281—284°.

Octahydro-anthrachinon (XXIII). Das erhaltene Anthrachinon wurde mit Platinoxid-Katalysator in einem Essigsäure-Wasser-konz. Salzsäure (5:2:1)-Gemisch hydriert. Da das Anthrachinon in dem verwendeten Lösungsmittel schwer löslich ist, schritt die Hydrierung nur langsam vorwärts. Nach Aufnahme von 5 Mol Wasserstoff kam sie zum vollständigen Stillstand, worauf mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der Rückstand nach dem Eindampfen des Äthers wurde in Aceton-Lösung mit Luft oxydiert. Man erhielt so 102 mg rohes Octahydro-anthrachinon, das unter Zugabe von etwa 1 g inaktivem Material aus Methanol umkristallisiert wurde, Ausbeute 870 mg Octahydro-anthrachinon vom Smp. 182—183°.

C₁₄H₁₆O₂ Ber. C 77,75 H 7,46% Gef. C 77,70 H 7,59%

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴): 32800 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $4,59 \times 10^5$ ipm/mMol

CO₂ und Adipinsäure (XIX) aus Octahydro-anthrachinon. Die Oxydation von Octahydro-anthrachinon mit Chrom(VI)-oxyd wurde in der gleichen Apparatur ausgeführt, wie die Oxydation von Diphenylglykolsäure. Das Kohlendioxyd führte man wieder in das Bariumcarbonat über, aus dem Kohlendioxyd mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in dem Proportional-Zählrohr gemessen wurde.

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴): $3,15 \times 10^3$ ipm/mMol

Durch Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt man weiter 318 mg Adipinsäure, Smp. 150—152°.

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,11 H 7,07%

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴): 31 700 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $1,91 \times 10^5$ ipm/mMol

CO₂ und 1,4-Di-benzoylamino-butan aus Adipinsäure. Das Kohlendioxyd, welches durch Abbau der Adipinsäure entstand, zeigte folgende ¹⁴CO₂-Aktivität²⁴): $3,23 \cdot 10^4$ ipm/mMol.

Das 1,4-Di-benzoylamino-butan schmolz bei 179—180°.

C₁₈H₂₀O₂N₂ Ber. C 72,95 H 6,80% Gef. C 73,06 H 6,92%

¹⁴CO₂-Aktivität²⁴): 7430 ipm/mMol, Substanz-Aktivität: $1,33 \times 10^5$ ipm/mMol

Zusammenfassung.

Das cis-Cyclotetradecen gibt bei der katalytischen Dehydrocyclisierung in der Gasphase an Palladium-Kohle bei 400—500° als Hauptprodukt Phenanthren und als Nebenprodukt Anthracen. Die gleichen aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen unter denselben Reaktionsbedingungen an Aktivkohle, in Abwesenheit von Palladium.

Es wurde ein cis-Cyclotetradecen-[1,2-¹⁴C₂] hergestellt und an Palladium-Kohle dehydrocyclisiert. Das erhaltene radioaktive Phenanthren und Anthracen wurden systematisch abgebaut, um darin die Radioaktivitätsverteilung zu bestimmen. Es konnte festgestellt werden, dass die Radioaktivität auf alle Kohlenstoffatome der aromatischen Kohlenwasserstoffe gleichmässig verteilt ist.

Wie durch Abbau gefunden werden konnte, finden unter den angewandten Reaktionsbedingungen, in Abwesenheit von Katalysator, im cis-Cyclotetradecen keine thermischen Wasserstoffverschiebungen statt.

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