

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XVII¹⁾.
 Über Derivate des 8-, 15- und 30-gliedrigen Ringes sowie über das
 Inkrement einiger Ringsysteme bei der Molekularrefraktion

von L. Ruzicka und H. A. Boekenoogen.

(31. XI. 31.)

Wir haben ausgehend von einigen verhältnismässig leicht zugänglichen höheren Kohlenstoffringen verschiedene Umsetzungen durchgeführt, einmal um so von einer Reihe von Derivaten bestimmter Ringsysteme physikalische Konstanten und den Geruch bestimmen zu können, und dann auch um aus denselben weitere neue Verbindungen herzustellen, über die in späteren Mitteilungen berichtet werden soll.

8-Ring. *Godchot* und *Cauquil*²⁾ reduzierten Cyclo-octanon mittels Natrium und Bicarbonatlösung zu Cyclo-octanol, wobei sie noch einen nicht näher untersuchten höher siedenden Körper beobachteten, der aus Analogiegründen als Pinakon betrachtet wurde. Wir wiederholten diese Reduktion, da wir Cyclo-octanol als Ausgangskörper für weitere Umwandlungen benötigten. Dabei erhielten wir als Nebenprodukt das Pinakon in etwa 15-proz. Ausbeute. Schon *Markownikoff*³⁾ hatte darauf hingewiesen, dass cyclische Ketone in grösserer Ausbeute Pinakone liefern als die entsprechenden aliphatischen.

Es war von Interesse, die Pinakolinumlagerung dieses Pinakons zu untersuchen. *Meiser*⁴⁾ beobachtete beim Kochen des Pinakons aus Cyclo-pentanon mit Schwefelsäure eine vollständige Pinakolinumlagerung:



während *Godchot* und *Cauquil*⁵⁾ beim Pinakon aus Cyclo-heptanon hauptsächlich einfache Wasserabspaltung zum Di-cycloheptenyl und in geringerem Umfange Pinakolinumlagerung feststellten. Beim Pinakon aus Cyclo-octanon (I) ist das Verhältnis vielleicht noch weiter zugunsten der einfachen Wasserabspaltung verschoben. Wir konnten bisher durch fraktionierte Destillation ein Pinakolin nicht isolieren, wohl dagegen sehr leicht das Di-cyclo-octenyl (II), das durch katalytische Hydrierung ins Di-cyclo-octyl umgewandelt wurde. Im Ein-

¹⁾ XVI. Mitt. Helv. **13**, 1185 (1930).

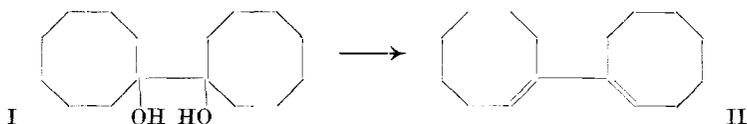
²⁾ C. r. **185**, 1202 (1927).

³⁾ A. **327**, 59 (1903).

⁴⁾ B. **32**, 2053 (1899).

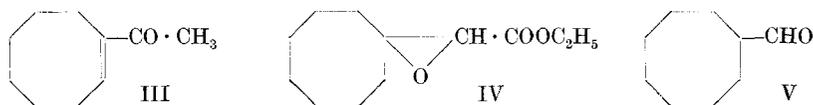
⁵⁾ C. r. **186**, 767 (1927).

klang mit der Abnahme der Ausbeute an Pinakolin bei steigender Zahl der Ringglieder steht die Beobachtung von *Ruzicka* und *Brugger*¹⁾, wonach im Falle der Ringerweiterung bei der Umsetzung von Aminen mit salpetriger Säure die Ausbeute an höhergliedrigem Carbinol gleichfalls mit steigender Zahl Ringglieder abnimmt.



Das aus dem Cyclo-octanol durch Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure²⁾ hergestellte Cyclo-octen lieferte bei der katalytischen Hydrierung Cyclo-octan, das nach seinen Konstanten identisch war mit einem aus Cyclo-octanon nach der Methode von *Wolff* hergestellten Präparat³⁾.

Aus dem Cyclo-octen gewannen wir nach *Darzens*⁴⁾ durch Einwirkung von Acetylchlorid und Zinntetrachlorid in schlechter Ausbeute das Acetyl-cyclo-octen (III), das durch katalytische Hydrierung ins Acetyl-cyclo-octan übergeführt wurde. Sowohl das ungesättigte wie das gesättigte Keton zeigen einen phenolartigen Geruch im Gegensatz zum campher- und bittermandelartigen Geruch des Cyclo-octanons.



Es wurde dann weiter aus Cyclo-octanon der Glycidester IV hergestellt und durch Destillation der daraus gewonnenen Glycid-säure der Cyclo-octyl-formaldehyd (V), der einen angenehmen Geruch nach bitteren Mandeln aufweist.



Das bei der Umsetzung von Cyclo-octanon mit Bromessigester und Zink erhaltene Reaktionsprodukt wurde durch Wasserabspaltung und Verseifung in die Cyclo-octenyl-essigsäure (VI) umgewandelt. Dass in diesem Präparat tatsächlich die Säure VI bei weitem vorherrscht, folgt aus dem Resultat der Ozonisation, wobei nur geringe Spuren von Cyclo-octanon als Spaltungsprodukt der

¹⁾ Helv. **9**, 399 (1926).

²⁾ *Grün* und *Czerny*, B. **59**, 54 (1926).

³⁾ *Zelinsky* und *Freimann*, B. **63**, 1487 (1930).

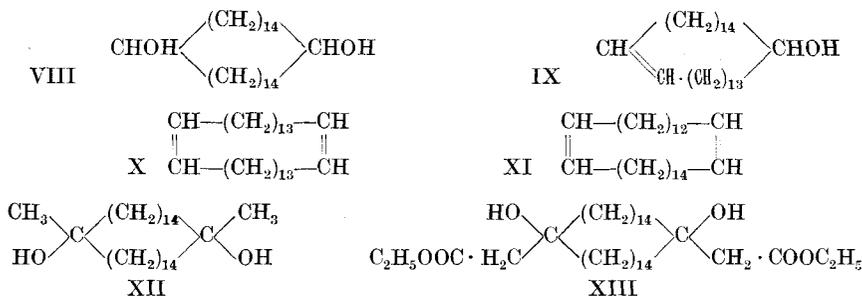
⁴⁾ C. r. **150**, 707 (1910).

α , β -ungesättigten Isomeren mit semicyclischer Lage der Doppelbindung erhalten wurden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den von *Kon* und Mitarbeitern¹⁾ sowie von *Linstead*²⁾ in der Cyclo-hexanreihe gemachten.

Durch katalytische Hydrierung wurde aus VI die Cyclo-octyl-essigsäure erhalten. Die Äthylester der beiden Säuren besitzen einen typischen, anhaftenden Geruch. Bei der *Bouveault*'schen Reduktion des Esters der Cyclo-octyl-essigsäure erhielten wir den β -Cyclo-octyl-äthylalkohol (VII), der einen schwachen an Cyclo-octanon erinnernden Geruch zeigt.

15-Ring. Wir untersuchten auch das bei Reduktion des Cyclo-pentadecanons mit Natrium und feuchtem Äther sowie mit Natrium und Alkohol neben dem Cyclo-pentadecanol entstehende Pinakon. Dieses lieferte beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Umsetzungsprodukt, aus dem sich ein Pinakolin nicht isolieren liess. Das dabei erhaltene Di-cyclo-pentadecenyl wurde durch katalytische Hydrierung ins Di-cyclo-pentadecyl umgewandelt.

30-Ring. Schliesslich wurden noch ausgehend von Cyclo-triakontan-1,16-dion einige Derivate des 30-Ringes hergestellt. Das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnene Cyclo-triakontan-1,16-diol (VIII) lieferte beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf 180° Cyclo-triakontan-(1)-ol-(16) (IX) und beim Erhitzen mit Naphtalin- β -sulfosäure auf 200° den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution nicht genauer untersucht wurde und der ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren (X und XI) darstellen könnte.



Dass im zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff tatsächlich noch der unveränderte 30-Ring vorliegt, folgt aus dem Resultate der katalytischen Hydrierung, wobei das Cyclo-triakontan erhalten wurde, das mit dem früher durch Reduktion des Diketons nach *Clemmensen* gewonnenen³⁾ Präparat identisch war.

1) Soc. 1927, 1536; 1928, 1630, 1638.

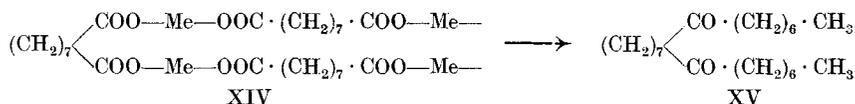
2) Soc. 1927, 2579.

3) Helv. 11, 512 (1928).

Das bei der Umsetzung des Cyclo-triakontan-1,16-dions mit Methylmagnesiumjodid entstehende Diol (XII) wurde durch Behandeln mit Ameisensäure in den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeführt, der aus einem Gemisch der beiden Dimethyl-derivate von X und XI bestehen könnte. Durch katalytische Hydrierung wurde daraus das 1,16-Dimethyl-cyclotriakontan hergestellt.

Die Einwirkung von Bromessigester und Zink auf das Cyclo-triakontan-1,16-dion lieferte das Kondensationsprodukt XIII, woraus bei der Wasserabspaltung noch kein einheitlicher Körper gewonnen werden konnte.

Im experimentellen Teil ist die Synthese eines Diketons beschrieben, die zur Klärung eines der bei der Bildung hochgliedriger Ringsysteme auftretenden Nebenprodukte dienen sollte. Beim Erhitzen des azelainsauren Thoriums hatten wir früher¹⁾ neben anderen Produkten in sehr geringer Menge ein „wohl aliphatisches Diketon der ungefähren Zusammensetzung $C_{23}H_{44}O_2$ “ nachgewiesen. Der Schmelzpunkt desselben war $75-76^\circ$ und der seines Disemicarbazons $128-130^\circ$. Da jedoch die Analysen nicht genau stimmten, so war zu erwarten, dass die Schmelzpunkte der reinen Körper höher liegen mussten. Der Bildungsweise wie der Zusammensetzung nach war für dieses Diketon die Formel XV des Trikosan-8,16-dions wahrscheinlich. Zur Prüfung dieser Annahme wurde das Diketon synthetisch hergestellt. Man liess dazu auf Azelainsäurechlorid Heptyl-zinkjodid einwirken. Das so erhaltene Diketon schmolz bei $88-89^\circ$ und sein Disemicarbazon bei $141-142^\circ$. Die Mischschmelzpunkte mit den oben erwähnten Produkten lagen bei $84-86^\circ$ bzw. $133-136^\circ$. Die Annahme über die Konstitution des Diketons $C_{23}H_{44}O_2$ erfährt dadurch eine Stütze. Da es uns bisher noch in keinem Falle gelungen ist, neben den cyclischen Ketonen und den die doppelte Zahl Ringglieder aufweisenden Diketonen²⁾



die entsprechenden Triketone mit dreifacher Ringgliederzahl nachzuweisen, so bildet die Existenz des aliphatischen Diketons XV den einzigen bekannten Hinweis, dass auch 3 Mol Dicarbonsäure untereinander reagieren können, vielleicht in Form eines Metallsalzes vom ungefähren Typus XIV.

¹⁾ Helv. 11, 498 (1928).

²⁾ Vgl. Anm. 1 und Helv. 13, 1152 (1930).

Über das Ringinkrement bei der Molekularrefraktion.

Während die kleinen Ringe (3- und 4-Ring) bei der Molekularrefraktion eine positive Exaltation zeigen, treten bei den hochgliedrigen Verbindungen durchwegs negative Werte auf, mit Ausnahme der höchsten bekannten Ringsysteme (etwa des 26- bis 30-Rings), wo die Exaltation wieder positiv ist, wenn man die Molekularrefraktion bei etwa 80° bestimmt. Betrachtet man dagegen die Molekularrefraktion bei 20° , so zeigen auch die höchstgliedrigen Ringverbindungen durchwegs negative Exaltationen¹⁾.

Bei solchen Vergleichen der Molekularrefraktion verschiedener Verbindungen stösst man auf einige Fehlerquellen, die die Resultate ungenau machen. Es ist dies einmal der nur in wenigen Fällen genauer bekannte Temperaturkoeffizient der Molekularrefraktion¹⁾ und dann schliesslich auch die Unsicherheit der Werte für die Atomrefraktionen in verschiedenartigen Verbindungen. Wir haben daher getrachtet, diese Faktoren wenigstens teilweise dadurch auszuschalten, dass wir die Molekularrefraktion gleichartiger Derivate verschiedener Ringsysteme bei 20° miteinander verglichen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen benachbarten Ringsystemen müssten dann, wenn dem Ring selbst kein Einfluss auf die Molekularrefraktion zukäme, 4,62 sein, d. h. gleich dem aus den Atomrefraktionen für eine CH_2 -Gruppe bei 20° sich ergebenden Wert. Die Abweichung von diesem Wert wäre dann die Exaltation des Ringsystems, wobei man natürlich zur Erzielung eines einheitlichen Masses ein Ringsystem als das „normale“ bezeichnen muss. Wir haben den Sechsering als den normalen angenommen und haben den 5-, 7-, 8- und 15-Ring damit verglichen. In Tabelle I sind die für 20° sich ergebenden Werte der Molekularrefraktion einer Reihe von Derivaten²⁾ dieser Ringsysteme eingetragen, ferner die Differenzen zwischen den einzelnen Verbindungen und der entsprechenden der Cyclohexanreihe. Für den Vergleich wurde dann die mittlere Differenz berechnet und von dem aus den Atomrefraktionen sich ergebenden Wert (also = 4,62 bzw. ein Vielfaches davon) abgezogen. So ergeben sich für den 5-, 7-, 8- und 15-Ring folgende Werte für das Ringinkrement: + 0,04, - 0,10, - 0,47, - 0,62.

Es kommt also den Ringsystemen vom 8- bis 15-Ring ein Inkrement von etwa - 0,55 zu.

¹⁾ Helv. **13**, 1162 (1930) und exp. Teil dieser Abhandlung.

²⁾ Sofern die angegebenen Werte nicht aus dem exp. Teil dieser Arbeit stammen, sind sie aus Helv. **13**, 1152 (1930) oder anderen Literaturstellen entnommen. Die Angaben für die einzelnen Verbindungen sind in der Diss. *Boekenoogen*, Utrecht 1930, S. 37-39 zusammengestellt.

Tabelle I.
Molekularrefraktionen bei 20°.

Bezeichnung	5- Ring	Diff. 5—6	6- Ring	Diff. 6—7	7- Ring	Diff. 6—8	8- Ring	Diff. 6—15	15- Ring
Cyclo—an . . .	22,93	4,77	27,70	4,52	32,22	8,98	36,68	40,93	68,63
Methyl-cyclo—an	27,90	4,69	32,49	4,47	36,96	—	—	40,94	73,43
Dicyclo—yl . . .	44,40	4,62	53,63	—	—	8,52	70,67	40,82	135,26
Cyclo—en	22,41	4,63	27,04	4,55	31,59	9,12	36,16	40,18	68,22
Methyl-cyclo—en.	—	—	31,88	4,58	36,46	8,74	40,62	41,39	73,27
Cyclo—anon . . .	23,19	4,68	27,87	4,47	32,34	8,82	36,69	41,09	68,96
Cyclo—anol . . .	24,54	4,72	29,26	—	—	8,78	38,04	40,36	69,62
Cyclo—yl—äthanol	—	—	38,66	—	—	8,37	47,03		
Cyclo—yl-form- aldehyd	—	—	32,49	—	—	8,76	41,25		
Cyclo—yl-essig- säure	34,01	4,51	38,52	—	—	8,89	47,41		
Mittlere Differenz		4,66		4,52		8,77		40,96	
Mittlere Differenz pro CH ₂		4,66		4,52		4,39		4,55	
Mittl. Diff. ber. (nach Eisenlohr)		4,62		4,62		9,24		41,58	
Inkrement . . .		+0,04		-0,10		-0,47		-0,62	

Experimenteller Teil.

Derivate des Cyclo-octans.

Reduktion von Cyclo-octanon.

Gearbeitet wurde nach der schon von *Godchot* und *Cauquil*¹⁾ beschriebenen Methodik. Zu einer Lösung von 75 g Cyclo-octanon in 750 cm³ Äther fügten wir nach und nach 85 g Natrium zu und setzten es durch Zutropfen von Natriumbicarbonatlösung um. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhielt man folgende Fraktionen:

1) Sdp. 95—97° (12 mm), 64 g; 2) 179—182° (1 mm), 8,5 g.

Fraktion 1 besteht aus dem Cyclo-octanol und schmilzt nach dem Erstarrenlassen in einer Kältemischung bei 14—15°, genau entsprechend den Angaben von *Godchot* und *Cauquil*. Da sich das Cyclo-octanol nicht umkrystallisieren lässt, versuchten wir eine weitere Reinigung durch Überführung in die Phtalestersäure zu bewirken. Die durch 8-stündiges Erhitzen mit Phtalsäure-anhydrid auf 140° erhaltene Estersäure lieferte nach dem Verseifen ein Pro-

¹⁾ C. r. **185**, 1202 (1927).

dukt von unverändertem Siedepunkt, Schmelzpunkt und folgenden Daten¹⁾:

$$d_4^{18} = 0,9654, \text{ daraus ber.}^2) d_4^{16,5} = 0,9666 \text{ und } d_4^{20} = 0,9638$$

$$n_{\text{He}}^{16,5} = 1,4836, 1,4866, 1,4913, 1,4938, 1,4960^3)$$

$$\text{daraus ber.}^4) n_{\text{D}}^{20} = 1,4832, M_{\text{D}} \text{ Ber. für } C_8H_{16}O = 38,47, \text{ Gef. (bei } 16,5^\circ) = 38,10, \\ EM_{\text{D}} = -0,37, E\Sigma_{\text{D}} = -0,29.$$

Fraktion 2 erstarrt sofort und schmilzt bei etwa 89°. Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther erhöht den Schmelzpunkt der gut ausgebildeten Krystalle auf 93—94°.

3,988 mg Subst. gaben 10,98 mg CO₂ und 4,195 mg H₂O

C₁₆H₃₀O₂ Ber. C 75,52 H 11,89%

Gef. „ 75,09 „ 11,77%

Es liegt hier also das Pinakon des Cyclo-octanons vor (I).

Cyclo-octen.

60 g Cyclo-octanol wurden mit 1 g Naphtalin-β-sulfosäure auf 190° erhitzt, wobei nach 1½ Stunden die Wasserabspaltung beendet war. Das Destillat wurde in tiefsiedendem Petroläther aufgenommen und über Natrium destilliert. Man erhielt so 38 g Cyclo-octen vom Sdp. 140—142° (720 mm). Dessen Daten waren⁵⁾:

$$d_4^{19} = 0,8486, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,8478,$$

$$n_{\text{He}}^{18,5} = 1,4670, 1,4703, 1,4759, 1,4767, 1,4787, 1,4814$$

$$\text{daraus ber. } n_{\text{D}}^{20} = 1,4696, M_{\text{D}} \text{ Ber. für } C_8H_{14} \text{ [I]} = 36,48, \text{ Gef. (bei } 20^\circ) = 36,21,$$

$$EM_{\text{D}} = -0,27, E\Sigma_{\text{D}} = -0,25.$$

¹⁾ Dieselben stimmen befriedigend mit den von *Godchot* und *Cauquil* angegebenen überein.

²⁾ Unter Anwendung des Temperaturkoeffizienten 0,0008 pro 1°. Vgl. dazu *Helv.* **13**, 1167 (1930).

³⁾ Es werden hier sowie im ganzen exp. Teil der Reihe nach die Brechungsindices für folgende 6 Heliumlinien angegeben: rot (6678,4 Å) (He_r), gelb (5875,9) (He_g), grün (5015,7) (He_v), blaugrün (4922,1), blau (4713,1), violett (4471,6) (He_i). Falls eine Bestimmung infolge der zu geringen Deutlichkeit der betreffenden Linie nicht ausgeführt wurde, so ist, um die Reihenfolge nicht zu ändern, an der Stelle des betreffenden Index ein Strich — angegeben.

⁴⁾ Unter Benützung des Temperaturkoeffizienten 0,0004 pro 1°, vgl. *Helv.* **13**, 1168 ff. (1930), und des Wertes für die gelbe Heliumlinie, die sich nur um 2 Å von der Natrium-D-Linie unterscheidet. Da diese Differenz innerhalb der Fehlerquellen unserer Arbeitsweise fällt, wurde sie weiter nicht in Berücksichtigung gezogen.

⁵⁾ Die Übereinstimmung mit den Daten eines von *Godchot* und *Cauquil* durch starkes Erhitzen des Cyclo-octanols mit Phtalsäure-anhydrid gewonnenen Cyclo-octens ist befriedigend.

Cyclo-octan.

1. Durch katalytische Hydrierung des aus Cyclo-octanon vom Smp. 40° gewonnenen Cyclo-octens mit Platinschwarz in alkoholischer Lösung wird ein Cyclo-octan mit folgenden Daten erhalten:

Sdp. etwa 144° (730 mm), $d_4^{15,8} = 0,8332$, $d_4^{78,3} = 0,7800$, daraus berechnet

$$D d/1^\circ = 0,00085 \text{ und } d_4^{20} = 0,8296,$$

$n_{\text{He}}^{15,4} = 1,4547, 1,4575, 1,4621, -, 1,4643, 1,4665$, daraus ber. $n_{\text{D}}^{20} = 1,4558$, M_{D} Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16} = 36,94$, Gef. (bei 15,4°) = 36,67, $EM_{\text{D}} = -0,27$, $E\Sigma_{\text{D}} = -0,24$.

2. Ausgehend von einem bei etwa 35° schmelzenden Cyclo-octanon wurde in der gleichen Weise ein Cyclo-octan mit folgenden Daten erhalten:

$d_4^{20} = 0,8343$, $n_{\text{D}}^{20} = 1,4571$ (beide Werte umgerechnet von den nur einige Grade abweichenden Beobachtungstemperaturen)

3. Es wurde ferner ein Präparat hergestellt nach der Vorschrift von *Zelinsky* und *Freimann*¹⁾, ausgehend von einem Cyclo-octanon vom Smp. 35°. Die auf 20° umgerechneten Daten waren:

$$d_4^{20} = 0,8362, n_{\text{D}}^{20} = 1,4581$$

Sie stimmen mit den von den beiden Forschern angegebenen Werten gut überein.

Di-cyclo-octenyl (II).

(Mitbearbeitet von *M. Hürbin*).

Das neben dem Cyclo-octanol erhaltene Pinakon wurde in Portionen von 10 g mit einer Lösung von 10 g Oxalsäure in 20 cm³ Wasser 3 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Das Umsetzungsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und mit Lauge gewaschen. Das erhaltene zähflüssige Öl krystallisiert beim Stehen teilweise. Durch Aufstreichen auf Ton erhält man noch unverändertes Pinakon. Die flüssigen Anteile wurden aus dem Ton mit Äther ausgekocht. Der Siedepunkt derselben lag ziemlich einheitlich bei 160—165° (11 mm). Da die Substanz noch sauerstoffhaltig war, wurde sie nochmals mit Oxalsäure erhitzt und dann durch Destillieren über Natrium gereinigt. Der Siedepunkt lag jetzt bei 122—123° (0,4 mm). Nach einiger Zeit krystallisierte das Öl teilweise. Durch Abpressen auf Ton erhielt man bei 36—37° schmelzende Krystalle, die sich bisher aus keinem Lösungsmittel wieder in krystallisierter Form gewinnen liessen. Das Produkt konnte nach wiederholtem Destillieren über Natrium und Kalium in sauerstofffreier Form erhalten werden. Der Siedepunkt lag schliesslich bei 115—116° (0,25 mm).

2,837 mg Subst. gaben 9,13 mg CO₂ und 3,04 mg H₂O

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}$	Ber. C 87,99	H 12,01%
	Gef. „ 87,77	„ 11,99%

¹⁾ B. 63, 1485 (1930).

$$d_4^{21,8} = 0,9630, \text{ daraus ber. mit } D d/1^0 = 0,0008$$

$$d_4^{24} = 0,9612 \text{ und } d_4^{20} = 0,9644, n_D^{24} = 1,5353, \text{ daraus ber. mit } D n/1^0 = 0,0004$$

$$n_D^{20} = 1,5369, M_D \text{ Ber. für } C_{16}H_{26} \bar{2} = 70,75, \text{ Gef.} = 70,71, EM_D = -0,04,$$

$$E \Sigma_D = -0,02.$$

Di-cyclo-octyl.

Das so erhaltene Di-cyclo-octenyl wurde der katalytischen Hydrierung unterworfen. In Eisessiglösung in Gegenwart von Platinschwarz wurden beim Erwärmen 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das hydrierte Produkt war gegen Brom und Tetranitromethan vollständig gesättigt und erstarrte auch nicht beim Abkühlen auf -20^0 sowie bei langem Stehen. Nach dem Destillieren über Natrium lag der Siedepunkt bei etwa 140^0 (1 mm).

$$3,079 \text{ mg Subst. gaben } 9,74 \text{ mg } CO_2 \text{ und } 3,73 \text{ mg } H_2O$$

$C_{16}H_{30}$	Ber. C	86,40	H	13,60%
	Gef. „	86,27	„	13,55%

$$d_4^{18,2} = 0,9292, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,9277,$$

$$n_{He}^{18,2} = 1,4995, 1,5026, 1,5077, 1,5084, 1,5102, 1,5152,$$

daraus ber. $n_D^{20} = 1,5018, M_D \text{ Ber. für } C_{16}H_{30} = 71,69, \text{ Gef. (bei } 18,2^0) = 70,66,$

$$EM_D = -1,03, E \Sigma_D = -0,46.$$

Acetyl-cyclo-octan.

Aus 20-g Cyclo-octen, 20 g Acetylchlorid und 50 g Zinntetrachlorid in 750 cm³ Schwefelkohlenstoff wurde nach der in verschiedenen anderen Fällen¹⁾ bewährten Vorschrift von *Darzens*²⁾ das Kondensationsprodukt hergestellt und durch Destillation im Vakuum von den unveränderten Ausgangsmaterialien befreit. Das Rohprodukt wurde weiter mit 30 g Chinolin 3 Stunden auf 180 bis 190^0 erhitzt. Da es nach der Aufarbeitung immer noch chlorhaltig war, wurde es einer katalytischen Behandlung mit Bariumchlorid unterzogen³⁾. Dazu wurde ein 15 cm langes, vertikal stehendes Rohr mit Bariumchlorid gefüllt und zunächst durch Erhitzen auf 300^0 unter einem Druck von 1 mm entwässert. Darauf wurden 5 g des Kondensationsproduktes im Laufe von etwa 30 Minuten unter Durchleiten von Stickstoff von oben auf den Katalysator getropft und die entweichenden Dämpfe in mit Eis und Kohlendioxyd-Äther gekühlten Vorlagen aufgefangen. Das bei etwa 110^0 (16 mm) siedende Acetyl-cyclo-octen (III) erwies sich jetzt als halogenfrei. Es wurde direkt der katalytischen Hydrierung in

1) Helv. 14, 1151 (1931).

2) C. r. 150, 707 (1910).

3) Vgl. z. B. das D.R.P. 255519 (1913) der B.A.S.F.

Essigesterlösung in Gegenwart von Platinschwarz unterzogen, wobei bei schwachem Erwärmen nur langsam etwas über 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Das Reduktionsprodukt wurde mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt, wobei sich rasch ein Semicarbazon abscheidet, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 180—181° schmolz und sich nach der Analyse als das Semicarbazon des Acetyl-cyclo-octans erwies.

4,056 mg Subst. gaben 9,28 mg CO₂ und 3,59 mg H₂O
 $C_{11}H_{21}ON_3$ Ber. C 62,50 H 10,02%
 Gef. „ 62,40 „ 9,89%

Aus der Mutterlauge des rohen Semicarbazons konnte nach dem Verdunsten des Alkohols mit Petroläther ein Öl ausgezogen werden, das bei etwa 110° (13 mm) sott und wohl aus dem Cyclo-octyl-methyl-carbinol bestand. Bei der Oxydation mit Chromsäure in wässriger Lösung konnte daraus kein Acetyl-cyclo-octan gewonnen werden, es waren vielmehr saure Oxydationsprodukte entstanden.

Herstellung des Glycidesters IV aus Cyclo-octanon.

Zu einem Gemisch von 20 g Cyclo-octanon und 21 g Chlor-essigester fügte man unter Kühlung mit Eis-Kochsalz allmählich 13 g frisch hergestelltes Natriumäthylat. Das Reaktionsgemisch schüttelte man über Nacht auf einer Schüttelmaschine und erhitzte es dann noch etwa 5 Stunden am kochenden Wasserbade. Nach dem Behandeln mit Eiswasser wurden die neutralen Anteile destilliert. Neben 12 g unverändertem Cyclo-octanon erhielt man nach zweimaliger Fraktionierung 8,5 g des bei 125° (2,5 mm) ziemlich scharf siedenden Glycidesters.

3,315 mg Subst. gaben 8,22 mg CO₂ und 2,825 mg H₂O
 $C_{12}H_{20}O_3$ Ber. C 67,83 H 9,50%
 Gef. „ 67,63 „ 9,54%

$d_4^{20} = 1,051$, $n_D^{20} = 1,4743$, M_D Ber. für $C_{12}H_{20}O_3 = 56,52$, Gef. = 56,76

Im berechneten Wert sind Äther- und Estersauerstoff eingesetzt. Die sich so ergebende $EM_D = + 0,24$ ist wohl durch den Dreiring verursacht.

Cyclo-octyl-formaldehyd (V).

7 g des oben gewonnenen Glycidesters IV wurden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in 75 cm³ Alkohol 1½ Stunden gekocht und nach dem Verdampfen des grössten Teils des Alkohols mit Wasser versetzt und auf saure und neutrale Bestandteile aufgearbeitet. Bei zweimaliger Destillation der sauren Produkte im Vakuum erhielt man 2,5 g des bei 76—78° (16 mm) siedenden Cyclo-octyl-formaldehyds, der einen Bittermandelgeruch zeigt. Das Semicarbazon desselben schmilzt unscharf bei etwa 140°.

3,310 mg Subst. gaben 7,37 mg CO₂ und 2,82 mg H₂O
 $C_{10}H_{19}ON_3$ Ber. C 60,86 H 9,71%
 Gef. „ 60,73 „ 9,53%

Zur Bestimmung der Konstanten wurde der Aldehyd mit Soda-
lösung geschüttelt und dann frisch destilliert. Während den Be-
stimmungen wurde die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt.

$$d_4^{20} = 0,9541, \quad n_D^{19,6} = 1,4708, 1,4738, 1,4788, 1,4795, 1,4812, 1,4836,$$

daraus ber. $n_D^{20} = 1,4736$, M_D Ber. für $C_9H_{16}O = 41,57$, Gef. (bei 20°) = 41,25,
 $EM_D = -0,32$, $E\Sigma_D = -0,23$.

Cyclo-octyl-essigsäure.

43 g Cyclo-octanon und 70 g Bromessigester, in 50 cm³ Benzol
gelöst, wurden mit 30 g Zinkspänen umgesetzt. Nachdem die von
selbst verlaufende Umsetzung nachgelassen hatte, wurde noch vier
Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Die erhaltenen 71 g
neutraler Umsetzungsprodukte wurden mit 100 g Phosphortribromid
in 75 cm³ Benzol 24 Stunden stehen gelassen und dann durch
längeres Schütteln mit Eis aufgearbeitet. Das neutrale Produkt
wurde durch Kochen mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd
in 100 cm³ Alkohol verseift. Nach der Entfernung des Alkohols
und unveränderten Cyclo-octanons durch Destillation mit Wasser-
dampf erhielt man bei der Destillation der sauren Umsetzungspro-
dukte 26 g Cyclo-octenyl-essigsäure (VI) vom Sdp. 135—137^o
(1,2 mm) bzw. 117—120^o (0,25 mm). Bei der Ozonisation derselben
wurde höchstens eine Spur Cyclo-octanon erhalten.

Die Cyclo-octenyl-essigsäure wurde in Eisessiglösung in Gegen-
wart von Platinoxid nach *Adams* hydriert. Der Siedepunkt der
erhaltenen Cyclo-octyl-essigsäure lag bei 130^o (1 mm). Die ölige
Substanz krystallisierte weder beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz noch
bei langem Stehen.

4,041 mg Subst. gaben 10,40 mg CO₂ und 3,90 mg H₂O

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,53 H 10,66%
Gef. „ 70,20 „ 10,80%

$$d_4^{17,5} = 1,0245, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 1,0225,$$

$$n_{He}^{17,5} = 1,4801, 1,4831, 1,4882, 1,4889, 1,4908, 1,4932, \text{ daraus ber.}$$

$$n_D^{20} = 1,4820, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{18}O_2 = 47,72, \text{ Gef. (bei } 20^\circ) = 47,41, EM_D = -0,31,$$

$$E\Sigma_D = -0,18.$$

Äthylester. Durch 8-stündiges Kochen mit der 5-fachen
Menge 30-proz. alkoholischer Schwefelsäure wurde der Ester fast
quantitativ erhalten. Der Siedepunkt des intensiv riechenden Öls
liegt bei 119—126^o (14 mm). Von der bei 121^o siedenden Mittel-
fraktion wurden die Konstanten bestimmt:

$$d_4^{16} = 0,9634, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,9602$$

$$n_{\text{He}}^{15,7} = 1,4610, 1,4638, 1,4686, 1,4692, 1,4709, 1,4731, \text{ daraus ber.}$$

$$n_D^{20} = 1,4620, M_D \text{ Ber. für } C_{12}H_{22}O_2 = 56,95, \text{ Gef. (bei } 15,7^\circ) = 56,73, EM_D = -0,22,$$

$$E \Sigma_D = -0,11$$

β-Cyclo-octyl-äthylalkohol (VII).

(Mitbearbeitet von *M. Hürbin*).

20 g des Cyclo-octyl-essigesters wurden mit 60 g Natrium und der nötigen Menge absoluten Alkohols nach *Bouveault* reduziert. Nach dem Abblasen des Äthylalkohols mit Wasserdampf wurde der Rückstand mit Äther ausgezogen. Der erhaltene *β*-Cyclo-octyl-äthylalkohol siedet als dickflüssiges Öl bei 135—137° (25 mm). Der Geruch ist ziemlich schwach und wenig charakteristisch. Da die Analysenwerte des so gewonnenen Präparates nicht ganz stimmten, wurde es mit Phtalsäure-anhydrid mehrere Stunden auf 130° erhitzt und das aus der Phtalestersäure in üblicher Weise regenerierte Präparat nochmals destilliert. Der Siedepunkt lag jetzt bei 125—127° (12 mm).

3,362 mg Subst. gaben 9,48 mg CO₂ und 3,80 mg H₂O

C ₁₀ H ₂₀ O	Ber. C	76,9	H	12,8 %
	Gef. „	76,90	„	12,65%

$$d_4^{21} = 0,9457, n_D^{21} = 1,4818, M_D \text{ Ber. für } C_{10}H_{20}O = 47,70, \text{ Gef.} = 47,03,$$

$$EM_D = -0,67, E \Sigma_D = -0,43.$$

Ein anderes Präparat des *β*-Cyclo-octyl-äthylalkohols wurde hergestellt durch direkte *Bouveault*'sche Reduktion des Äthylesters der Cyclo-octenyl-essigsäure, deren Gewinnung im vorigen Abschnitt beschrieben ist. Dabei entstand aber zunächst ein Gemisch des ungesättigten und gesättigten Alkohols, das durch katalytische Hydrierung in den reinen *β*-Cyclo-octyl-äthylalkohol übergang. Sdp. 140—141° (30 mm). Die Daten waren genau dieselben wie beim oben beschriebenen Präparat.

Derivate des Cyclo-pentadecans.

Reduktion von Cyclo-pentadecanon.

5 g des Ketons wurden mit 10 g Natrium und der nötigen Menge absoluten Alkohols reduziert. Nach dem Verjagen des Alkohols durch Wasserdampf wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Dabei geht ein Teil bei 175—180° (11 mm) über, der sofort erstarrt, und der aus dem schon von *Ruzicka* und *Schinz*¹⁾ hergestellten Cyclo-pentadecanol besteht. Der Destillationsrückstand wurde unter Erwärmen in Benzol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Pinakon in gut ausgebildeten, bei 146—147° schmelzenden Krystallen ab.

3,738 mg Subst. gaben 10,92 mg CO₂ und 4,37 mg H₂O

C ₃₀ H ₅₈ O ₂	Ber. C	79,92	H	12,98%
	Gef. „	79,67	„	13,08%

¹⁾ Helv. **13**, 1172 (1930).

Auch bei der Reduktion von 5 g Cyclo-pentadecanon in 100 cm³ Äther durch 10 g Natrium, das unter Rühren und Zutropfen von Wasser in Lösung gebracht wurde, erhielt man in der Hauptsache Cyclo-pentadecanol und daneben auch eine kleine Menge des Pinakons.

Di-cyclo-pentadecenyl.

Das Pinakon blieb bei mehrstündigem Kochen mit 50-proz. Oxalsäurelösung unverändert. Es wurden daher 5 g desselben in wenig Toluol heiss gelöst und dann mit einer Mischung von 20 cm³ konz. Schwefelsäure und 60 cm³ Wasser zuerst 1 Stunde auf 110° und dann noch 2 Stunden auf 140° erhitzt. Das mit Sodalösung gewaschene Umsetzungsprodukt zeigt keine Neigung zum Krystallisieren. Es siedet bei 265—270° (1,3 mm) als sehr zähflüssige Masse (= 4,7 g), ist gegen Brom ungesättigt und krystallisierte auch nicht bei monatelangem Stehen. Das Produkt enthielt noch 2% Sauerstoff.

Di-cyclo-pentadecyl.

Beim Hydrieren des Di-cyclo-pentadecenyls in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt ist gegen Brom und Tetranitromethan gesättigt. Es erstarrt vollständig und lieferte beim Umkrystallisieren aus Essigester und Alkohol glänzende Nadelchen vom Smp. 44°.

$$d_4^{19,8} = 0,9105 \text{ (unterkühlt), } d_4^{88,6} = 0,8728, \text{ daraus ber. } D d/1^\circ = 0,00055,$$

$$d_4^{20} = 0,9104 \text{ und } d_4^{100} = 0,866$$

$$n_{He}^{20,0} = 1,4873, 1,5003, 1,5053, 1,5060, 1,5078, 1,5101$$

$$n_{He}^{100} = 1,4720, 1,4749, 1,4796, 1,4803, 1,4819, 1,4842$$

$$\text{daraus ber. } D n/1^\circ = 0,00032, n_D^{20} = 1,5002, n_D^{100} = 1,4748$$

$$M_D \text{ Ber. für } C_{30}H_{58} = 136,34, \text{ Gef. (bei } 20^\circ) = 135,26, EM_D = -1,08, E\Sigma_D = -0,26.$$

Cyclo-pentadecen.

8,5 g Cyclo-pentadecanol wurden mit 0,2 g Naphtalin-β-sulfosäure 1½ Stunden im Kohlendioxydstrom auf 150—200° und dann nach Zusatz von weiteren 0,2 g der Sulfosäure noch 1 Stunde auf 210° erhitzt. Da sich bei der Aufarbeitung noch unverändertes Cyclo-pentadecanol bemerkbar machte, wurde nochmals 2 Stunden mit der Sulfosäure auf 210° erhitzt. Das mit Sodalösung behandelte Umsetzungsprodukt wurde über Natrium destilliert, wobei es von 122—123° (1,2 mm) als bald erstarrende Flüssigkeit übergeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 36—37°. Von einer Mittelfraktion wurden die Daten bestimmt.

$d_4^{66,5} = 0,8429$, $d_4^{68,5} = 0,8416$, daraus ber. mittels $D d/1^0 = 0,00063$
 $d_4^{20} = 0,872$, $d_4^{52,4} = 0,8518$ und $d_4^{69} = 0,8412$
 $n_{\text{He}}^{52,4} = 1,4682$, $1,4713$, $1,4765$, —, $1,4791$, $1,4816$
 $n_{\text{He}}^{69} = 1,4620$, $1,4651$, $1,4703$, $1,4710$, $1,4728$, $1,4753$
daraus ber. $D n/1^0 = 0,00037$ und $n_D^{20} = 1,4832$, M_D Ber. für $C_{15}H_{28}$ $\bar{I}^- = 68,80$,
Gef. (bei 69^0) = $68,44$, $EM_D = -0,36$, $E\Sigma_D = -0,17$.

Nach der Formel von *Cauchy*¹⁾ wurde ferner berechnet:

$$n_{\text{H}\alpha}^{69} = 1,4624, n_{\text{H}\beta}^{69} = 1,4716, n_{\text{H}\gamma}^{69} = 1,4769,$$

$$M_{\text{H}\beta} - M_{\text{H}\alpha} \text{ Gef.} = 1,16, \text{ Ber. für } C_{15}H_{28} \bar{I}^- = 1,16$$

Die Molekulardispersion zeigt also keine Abweichung vom berechneten Wert.

Synthese des Tricosan-8,16-dions (XV).

(Bearbeitet von *G. A. van Klinkenberg*)

Gewinnung der Ausgangsstoffe.

Azelainsäure-chlorid. Die Umsetzung der Azelainsäure mit Thionylchlorid wurde in Ligroinlösung bei 40^0 durchgeführt. Nach dem Absaugen der flüchtigen Anteile im Vakuum erhielt man das Chlorid als bei 140^0 (0,4 mm) siedende Flüssigkeit.

n-Heptyl-jodid. Durch Reduktion von Önanthol mit Zink und Eisessig bereiteter Essigsäure-heptylester wurde verseift und aus dem erhaltenen Heptylalkohol bei $120-130^0$ mittels gasförmigem Chlorwasserstoff das Chlorid bereitet, das mit Natriumjodid in Aceton zum Jodid umgesetzt wurde. Sdp. des letzteren 85^0 (15 mm) und $d_4^{17} = 1,385$.

Bereitung des Diketons.

Das aus 16 g feinen Zinkspänen und 1,8 g Kupferpulver bereitete Zinkkupfer wurde nach *E. E. Blaise*²⁾ mit 24 g n-Heptyljodid, 7 g Essigester und 14 g Toluol bei $100-115^0$ umgesetzt. Die Reaktion wurde durch ein Körnchen Jod eingeleitet und war in vier Stunden beendet. Es wurde vom unangegriffenen Metall abgossen, mit etwas Toluol nachgewaschen und zu dem Gemisch unter Eiskühlung eine Lösung von 10 g Azelainsäure-chlorid in 8 cm^3 Toluol zutropfen lassen. Man liess dann noch etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden des Geruchs des Säurechlorids stehen. Das erhaltene Umsetzungsprodukt war fest und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei $88-89^0$.

0,1977 g Subst. gaben 0,5689 g CO_2 und 0,2225 g H_2O

$C_{23}H_{44}O_2$	Ber. C 78,34	H 12,57%
	Gef. „ 78,47	„ 12,59%

¹⁾ Siehe *Helv.* **13**, 1184 (1931).

²⁾ *Bl.* [4] **9**, If. (1911).

Die Mischprobe mit dem bei 75—76° schmelzenden, früher¹⁾ beim Erhitzen des azelainsauren Thoriums erhaltenen unreinen Präparat schmilzt bei etwa 84—86°.

Das aus dem synthetischen Diketon hergestellte Disemicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 141 bis 142° und gibt mit dem bei 128—130° schmelzenden unreinen Disemicarbazon des aus azelainsaurem Thorium erhaltenen Diketons einen Mischschmelzpunkt von 133—136°.

0,1085 g Subst. gaben	0,2557 g CO ₂ und	0,1025 g H ₂ O
0,3200 g Subst. gaben	50,13 cm ³ N ₂ (15,5°, 746 mm)	
C ₂₅ H ₅₀ O ₂ N ₆	Ber. C 64,31	H 10,80 N 18,01%
	Gef. „ 64,27	„ 10,57 „ 18,20%

Derivate des Cyclo-triakontans,

Cyclo-triakontan-1,16-diol (VIII).

3 g Cyclo-triakontan-1,16-dion wurden in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte mit 8 g Natrium versetzt. Nachdem die Umsetzung nachgelassen hatte, erwärmte man bis zur Auflösung des Natriums am kochenden Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mit Wasserdampf und Erkalten der Lösung erstarrt das Reduktionsprodukt vollständig. Dessen Siedepunkt liegt bei 260—270° (1 mm) und der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96—98°.

3,717 mg Subst. gaben	10,825 mg CO ₂ und	4,39 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₆₀ O ₂	Ber. C 79,56	H 13,34%
	Gef. „ 79,43	„ 13,22%

Cyclo-triakonten-(1)-ol-(16) (IX).

0,6 g Cyclo-triakontan-1,16-diol wurden mit 1,7 g geschmolzenem und fein gepulvertem Kaliumbisulfat 2 Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt. Das mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt sott bei etwa 270° (0,3 mm) und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 68—69°. Weiteres Umlösen änderte den Schmelzpunkt nicht.

4,245 mg Subst. gaben	12,90 mg CO ₂ und	5,08 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₅₈ O	Ber. C 82,86	H 13,45%
	Gef. „ 82,88	„ 13,39%

Cyclo-triakontan-1,16 (oder 1,15)-dien (X oder XI).

5,5 g Cyclo-triakontan-diol wurden $\frac{3}{4}$ Stunde mit 0,1 g Naphalin- β -sulfosäure auf 200—210° erhitzt, wobei die für 2 Mol berechnete Menge Wasser abgespalten wurde. Nach weiterem $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen werden keine flüchtigen Produkte mehr beobachtet. Das in Äther aufgenommene und mit Lauge gewaschene Produkt

¹⁾ Helv. 11, 501 (1928).

wurde über Natrium destilliert; es sott bei 240° (0,4 mm) und schmolz bei 50—52°.

3,877 mg Subst. gaben 12,26 mg CO₂ und 4,73 mg H₂O

C₃₀H₅₆ Ber. C 86,44 H 13,55%
Gef. „ 86,25 „ 13,65%

d₄⁸⁰ = 0,8218,

n_{He}⁷⁴ = 1,4584, 1,4615, 1,4667, 1,4674, —, 1,4718

n_{He}¹⁰³ = 1,4488, 1,4519, 1,4570, 1,4577, —, 1,4619

daraus ber. D_n/1° = 0,00034, und n_D⁸⁰ = 1,4564, 1,4595, 1,4647, 1,4654, —, 1,4698,

M_D Ber. für C₃₀H₅₆ \bar{M} = 137,61, Gef. (bei 80°) = 138,66, EM_D = + 1,05,

E Σ_D = + 0,25.

Hydrierung. In Gegenwart von Platinoxid-Katalysator nimmt der Kohlenwasserstoff bei schwachem Erwärmen der Eisessiglösung rasch 2 Mol Wasserstoff auf. Durch Umkrystallisieren aus Essigester erhielt man das Cyclo-triakontan vom Smp. 55°, das mit dem aus Cyclo-triakontan-dion durch Reduktion nach *Clemmensen* hergestellten Präparat¹⁾ gemischt keine Depression des Schmelzpunktes zeigt.

1,16-Dimethyl-cyclotriakontan-1,16 (oder 1,15)-dien.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Cyclo-triakontan-dions in Äther wurde die Umsetzung in Isoamyläther ausgeführt. Zu einer *Grignard*-schen Lösung, bereitet aus 7 g Methyljodid, 1 g Magnesium und 25 cm³ Isoamyläther, wurde eine noch warme Lösung von 5 g Cyclo-triakontan-dion zuge tropft. Nach 24-stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden am Wasserbade erwärmt und dann durch Zusatz von Eis und Salzsäure aufgearbeitet. Das Ungelöste wurde abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 115°. Es wurde nicht untersucht, ob hier das Dimethyl-diol XII oder ein partielles Wasserabspaltungsprodukt vorliegt, sondern das Wasser sofort vollständig abgespalten. Dazu wurden 2,5 g des Reaktionsprodukts 2½ Stunden mit 95-proz. Ameisensäure am kochenden Wasserbade erhitzt. Das Umsetzungsprodukt sott bei etwa 280° (0,3 mm) und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf bei 59°. Um vielleicht vorhandene, nicht vollständig umgesetzte Ketogruppen enthaltende Anteile zu entfernen, wurde das Gemisch 3 Tage mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung geschüttelt, wobei man von Zeit zu Zeit auf etwa 70° erwärmte. Nach dem Verdunsten des Alkohols zog man mit kochendem Petroläther aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte kein sauerstoffreies Produkt erhalten werden. Es

¹⁾ Helv. 13, 1182 (1930).

wurde daher über Natrium destilliert, wobei der Siedepunkt bei etwa 250° (1 mm) lag. Der Schmelzpunkt war nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 64—65°.

3,470 mg Subst. gaben 11,01 mg CO₂ und 4,18 mg H₂O
 $C_{32}H_{60}$ Ber. C 86,39 H 13,61%
 Gef. „ 86,53 „ 13,48%

$d_4^{80} = 0,8302$, $n_{He}^{74,2} = 1,4626, 1,4661, 1,4713, 1,4721, - , 1,4762$,
 daraus ber. mit $D n/1^0 = 0,00034$ $n_D^{80} = 1,4641$

M_D Ber. für $C_{32}H_{60}\sqrt{2} = 146,84$, Gef. (bei 80°) = 147,77,
 $EM_D = + 0,93$, $E\Sigma_D = + 0,21$.

1,16-Dimethyl-cyclotriakontan.

Das 1,16-Dimethyl-cyclo-triakontan-dien wurde in Essigester in Gegenwart von Platinschwarz hydriert, wobei in kurzer Zeit 2 Mol Wasserstoff aufgenommen waren. Die Lösung erwies sich danach gegen Tetranitromethan als gesättigt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester lag der Schmelzpunkt bei 52°.

$d_4^{80,3} = 0,808$, daraus ber. mit $D d/1^0 = 0,0006$ $d_4^{80} = 0,813$
 $n_{He}^{72,3} = 1,4497, 1,4525, 1,4570, 1,4577, - , -$,
 daraus ber. mit $D n/1^0 = 0,00035$ $n_D^{80} = 1,4498$

M_D Ber. für $C_{32}H_{64} = 147,78$, Gef. (bei 80°) = 148,20, $EM_D = + 0,42$,
 $E\Sigma_D = + 0,09$.

Cyclo-triakontan-1,16-diol-1,16-di-essigester (XIII).

2 g mit Jod aktiviertes Zink wurden mit einer Lösung von 4,5 g Cyclo-triakontan-dion und 3,5 g Bromessigester 6 Stunden am Wasserbade gekocht, wonach fast das ganze Zink gelöst war. Nach dem Aufarbeiten wurde der in Äther unlösliche Anteil des Reaktionsgemisches aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse des nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 117—118° schmelzenden Produkts stimmt auf das erwartete Kondensationsprodukt.

3,942 mg Subst. gaben 10,55 mg CO₂ und 4,08 mg H₂O
 $C_{38}H_{72}O_6$ Ber. C 73,01 H 11,60%
 Gef. „ 73,00 „ 11,58%

Bei der Wasserabspaltung konnte daraus bisher kein einheitliches Produkt erhalten werden.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Organisch-chemische Laboratorien der Universität Utrecht und der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.