

Die Mikroanalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft* und der *ETH*. ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von Herrn Dr. *H. Gysel* (*CIBA AG.*) auf einem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, und die IR.-Spektren von Herrn Dr. *E. Ganz* (*CIBA AG.*) auf einem *Perkin-Elmer* Double-Beam Spektrophotometer aufgenommen.

Zusammenfassung.

Es wurde für das Alkaloid Serpentin eine im Ring E modifizierte Konstitutionsformel aufgestellt und die Darstellung des Py-Tetrahydro-serpentins beschrieben.

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel.

205. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

60. Mitteilung¹).

Zur Kenntnis des Zehnrings

von *V. Prelog*, *K. Schenker* und *H. H. Günthard*.

(13. VI. 52.)

Durch das Acyloin-Ringschlussverfahren²) sind die Verbindungen mit einem Zehnring so leicht zugänglich geworden, dass es reizvoll schien, verschiedene bisher nicht behandelte Probleme der Chemie des Zehnrings anzugreifen³).

Das als Ausgangsmaterial für unsere Versuche dienende Cyclodecanol-(1)-on-(2) (I) liess sich aus Sebacinsäure-dimethylester nach Einführung kleiner technischer Verbesserungen mit einer Ausbeute von etwa 53% gewinnen.

In einer früheren Arbeit wurde die Herstellung des Cyclodecanons (II) aus dem Cyclodecanol-(1)-on-(2) durch Reduktion mit Zink und Salzsäure beschrieben²). Inzwischen konnte festgestellt werden, dass die Ausbeuten bei dieser Reaktion stark von Verunreinigungen der verwendeten Reagenzien abhängig sind. Die besten Ausbeuten wurden in unserem Laboratorium bei Anwendung reiner Zink-Wolle und reinsten konz. Salzsäure gewonnen⁴). Durch Zusatz

¹) 59. Mitt. Helv. **34**, 1954 (1951).

²) *V. Prelog*, *L. Frenkiel*, *M. Kobelt* & *P. Barman*, Helv. **30**, 1741 (1947); *M. Stoll* & *J. Hulstkamp*, Helv. **30**, 1815 (1947); *M. Stoll* & *A. Rowé*, Helv. **30**, 1822 (1947).

³) *A. T. Blomquist* erwähnt in einer kurzen Zusammenfassung Versuche, welche mit ähnlicher Absicht durchgeführt wurden und die sich teilweise mit denjenigen in dieser Mitteilung überschneiden. Vgl. Abstracts of Papers 120th Meeting Am. Chem. Soc., New York, Sept. 3—7, 1951.

⁴) *H. C. Brown* & *M. Borkowski*, Am. Soc. **74**, 1901 (1952), konnten mit sehr reinem Zink die Reduktion nicht durchführen; sie erhielten dagegen gute Ergebnisse mit technischem Zinkstaub (von *Mallinckrodt Chemical Works*).

von kleinen Mengen Eisen-, Nickel- und Platin-Salzen lässt sich die Reduktion vollständig hemmen; Kupfer-Salze sind weniger schädlich, während Blei-Salze kaum hemmend wirken. In Anwesenheit von Quecksilber-Salzen entsteht statt des Ketons der gesättigte cyclische Kohlenwasserstoff. Die Reduktion des Cyclodecanol-(1)-ons-(2) nach *Clemmensen* stellt den einfachsten Weg zur Herstellung von Cyclodecan (III) dar, welches von uns auf diesem Wege in grösseren Mengen für physikalische Messungen bereitet wurde.

Das Cyclodecanol (IV), welches früher aus Cyclodecanon durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel hergestellt worden war, ist neuerdings sehr bequem auch durch Reduktion des Cyclodecanons mit Lithium-aluminiumhydrid zugänglich geworden. Durch Dehydratisierung des Cyclodecanols an Aluminiumoxyd bei 400° entsteht, wie aus späteren Versuchen folgt, ein Gemisch von annähernd gleichen Mengen von stereoisomeren Cyclodecenen.

Das reine, einheitliche cis-Cyclodecen (VIII) konnte aus Cyclodecin (VII) durch partielle katalytische Hydrierung mit einem vor kurzem von *H. Lindlar*¹⁾ beschriebenen Palladium-Blei-Calciumcarbonat-Katalysator in methanolischer Lösung hergestellt werden. Die letztere Verbindung haben *A. T. Blomquist* und Mitarbeiter²⁾ unlängst in einer vorläufigen Mitteilung beschrieben. Wir haben das Cyclodecin nach demselben Verfahren wie die amerikanischen Autoren bereitet. Durch Oxydation von Cyclodecanol-(1)-on-(2) mit Chrom(VI)-oxyd wurde das Cyclodecandion-(1,2) (V) hergestellt³⁾. Das Dihydrazon VI der letzteren Verbindung gab durch Oxydation mit Quecksilber(II)-oxyd das Cyclodecin.

Das reine, einheitliche trans-Cyclodecen (XI) wurde in Anlehnung an die von *K. Ziegler & H. Wilms*⁴⁾ beschriebene Herstellung des trans-Cyclooctens, durch den *Hofmann*'schen Abbau aus Cyclodecyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd (X), gewonnen. Die quaternäre Ammonium-Base liess sich vorteilhaft durch Methylierung von Cyclodecyl-methylamin (IX) erhalten, das durch katalytische Hydrierung von Cyclodecanon mit *Raney*-Nickel in Gegenwart von Methylamin zugänglich ist.

Die Einheitlichkeit der so hergestellten stereoisomeren Cyclodecene folgt besonders aus ihrem Verhalten gegenüber Osmium(VIII)-oxyd. Aus cis-Cyclodecen (VIII) entsteht dabei einheitlich ein Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 140°, welches früher durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator aus Cyclodecanol-(1)-on-(2)

¹⁾ *Helv.* **35**, 446 (1952). In der Arbeit sind auch Beispiele für die cis-Anlagerung gegeben.

²⁾ *A. T. Blomquist, R. E. Burge, jr., L. Huang Li, J. C. Bohrer, A. C. Sucusy & J. Kleis*, *Am. Soc.* **73**, 5510 (1951). Vgl. auch Anm. 3, S. 1598.

³⁾ *V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt & P. Barman*, *Helv.* **30**, 1746 (1947).

⁴⁾ *A.* **567**, 37 (1950).

bereitet wurde¹⁾. Das trans-Cyclodecen liefert dagegen in ausgezeichneter Ausbeute ein bisher nicht beschriebenes Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 54°. Dieses letztere liess sich auch neben dem Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 140° durch Hydrierung von Cyclodecanol-(1)-on-(2) mit *Raney-Nickel* in Feinsprit gewinnen. Die beiden stereoisomeren Diole lassen sich sehr gut durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd trennen. Die Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd und nachfolgende chromatographische Trennung des Diol-Gemisches eignet sich deshalb zur annähernden Bestimmung der stereoisomeren Cyclodecene in Gemischen. Nach diesem Verfahren wurde auch festgestellt, dass das Gemisch der Cyclodecene, welches sich durch Dehydratisierung von Cyclodecanol an Aluminiumoxyd bei 400° bildet, aus etwa gleichen Mengen von cis- und trans-Cyclodecen besteht.

Die Konfiguration der Cyclodecene folgt sowohl aus ihrer Entstehungsweise als auch aus den IR.-Absorptionsspektren, die in einem besonderen Anhang besprochen werden.

Bekanntlich sind die Cycloolefine mit einer trans-Konfiguration der Doppelbindung, ebenso wie die Cycloalkine, erst von einer bestimmten Ringgrösse an möglich. Zuerst wurden zwei cis-trans-isomere Cycloolefine bei Zibeton beschrieben²⁾. Später haben *K. Ziegler & H. Wilms*³⁾ gezeigt, dass das trans-Isomere schon beim Achtring existenzfähig ist, während nach *N. A. Dommin*⁴⁾ auch das Cyclooctin herstellbar sein soll. Jedenfalls scheint das Cyclononin schon recht beständig zu sein.

Zum Unterschied von trans-Cycloocten, welches leicht polymerisiert, scheint das trans-Cyclodecen beständig zu sein. Durch Erhitzen mit p-Toluolsulfosäure auf 170° entsteht aus beiden reinen, stereoisomeren Cyclodecenen das gleiche Gemisch, in welchem cis-Cyclodecen stark überwiegt. Dies folgt sowohl aus dem Ergebnis der Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd als auch aus den IR.-Absorptionsspektren.

Aus der Konfiguration der Cyclodecene lässt sich die Konfiguration der daraus mit Osmium(VIII)-oxyd erhaltenen Cyclodecandiole-(1,2) ableiten. Das höherschmelzende Stereoisomere besitzt wohl die cis-Konfiguration XII und das niedrighschmelzende die trans-Konfiguration XIII. Es war interessant zu prüfen, wie sich die Stereoisomeren bei der Oxydation mit Blei(IV)-acetat verhalten. Bekannt-

¹⁾ Vgl. *Helv.* **30**, 1746 (1947).

²⁾ *L. Ruzicka*, *Helv.* **9**, 230 (1926); *H. Hunsdiecker*, *Naturw.* **30**, 587 (1942); *B.* **76**, 142 (1943); **77**, 185 (1944); *M. Stoll, J. Hulstkamp & A. Rowé*, *Helv.* **31**, 543 (1948); *A. T. Blomquist*, *Am. Soc.* **70**, 34 (1948).

³⁾ *A.* **567**, 10 (1950).

⁴⁾ *C.* **1939**, II, 1470.

lich haben *R. Criegee* und Mitarbeiter¹⁾ gefunden, dass in der Cyclopentan- und in der Cyclohexan-Reihe das cis-Isomere mit grösserer Geschwindigkeit oxydiert wird, als das trans-Isomere. Die Cyclodecandiole-(1,2) zeigen nun ein umgekehrtes Verhalten. In Tab. 1 sind die von uns in Eisessig bei 20° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in (mol⁻¹·l·min⁻¹) der „Glykospaltung“ von stereoisomeren Cyclodecandiolen-(1,2) und Cyclohexandiolen-(1,2) mit den von *R. Criegee* und Mitarbeitern an Cyclohexandiolen-(1,2) und Cyclopentandiolen-(1,2) erhaltenen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Verbindung	k ₂₀ (mol ⁻¹ ·l·min ⁻¹)	Konstellation Fig. 1
Cyclodecandiol-(1,2)		
cis-, Smp. 140° . . .	2,61	F
trans-, Smp. 54° . . .	100	H
Cyclohexandiol-(1,2)		
cis	4,53 ; 5,04 ²⁾	C
trans	0,222; 0,224 ²⁾	D (E)
Cyclopentandiol-(1,2)		
cis	>40,000 ³⁾	A
trans	12,8 ³⁾	B

Es handelt sich hier offenbar, wie schon *Criegee* angenommen hat, zum grossen Teil um Konstellationseffekte. In Fig. 1 sind die wichtigsten Konstellationen der erwähnten cyclischen Diöle annähernd schematisch gezeichnet⁴⁾. Man ersieht daraus, dass bei ähnlichen relativen Lagen von Sauerstoffatomen ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet werden: A und H führen zu höchsten, B, C und F zu mittleren und D zu kleinsten Werten.

Es sei noch erwähnt, dass man aus den Modellbetrachtungen mit Vorbehalt schliessen kann, dass die Energiebarriere zwischen Konstellation G und H von trans-Cyclodecandiol-(1,2) beträchtlich sein muss. Es wäre demnach möglich, dass es zwei konstellationsisomere (atropisomere) trans-Cyclodecandiole-(1,2) gibt. Auf Grund der Herstellung aus trans-Cyclodecen mit Osmium(VIII)-oxyd nehmen wir an, dass das trans-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 54° die Konstellation H besitzt. Wir werden auf diese Fragen in einer späteren Mitteilung zurückkommen.

¹⁾ *R. Criegee, L. Kraft & B. Rank, A. 507, 159 (1933); R. Criegee & E. Büchner, B. 73, 563 (1940); R. Criegee, E. Büchner & W. Walter, B. 73, 571 (1940).*

²⁾ *A., 507, 184 (1933).*

³⁾ *B. 73, 572 (1940).*

⁴⁾ Es wurde z. B. dabei nicht berücksichtigt, dass Cyclopentan nicht planar ist usw.

Im Einklang mit den angenommenen Konstellationen bilden beide stereoisomeren Cyclodecandiole-(1,2) mit Aceton cyclische Acetale. Bekanntlich geben die trans-Diole in der Cyclopentan- und Cyclohexan-Reihe keine Acetonyl-acetale, dagegen lassen sich sowohl cis- als auch trans-Cycloheptan-diol-(1,2) in cyclische Acetale überführen¹⁾.

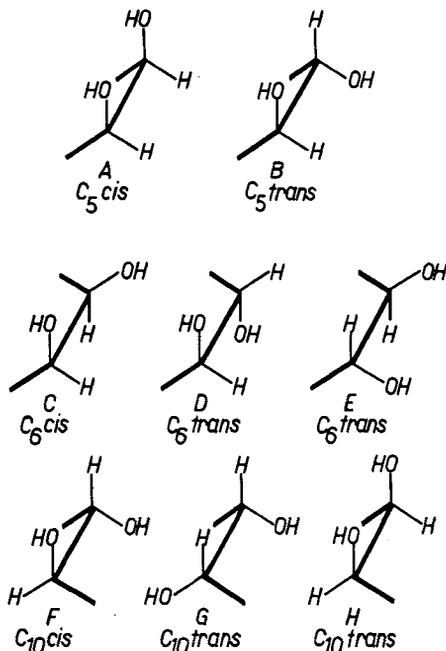


Fig. 1.

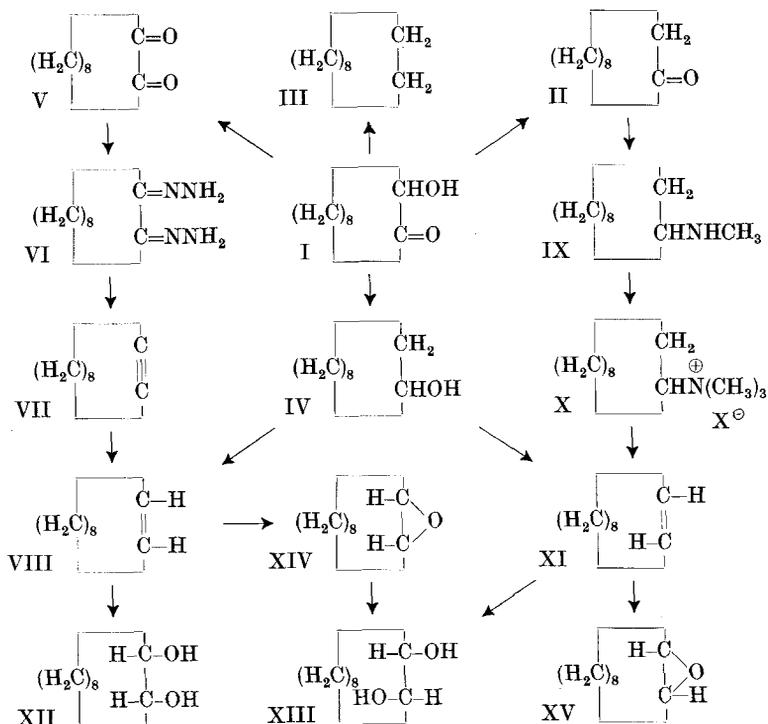
Die beiden stereoisomeren Cyclodecene reagieren mit Benzopersäure unter Bildung von entsprechenden Epoxyden XIV und XV. Das cis-1,2-Oxido-cyclodecan (XIV) gibt bei der hydrolytischen Spaltung an Aluminiumoxyd erwartungsgemäss das trans-Cyclodecandiol-(1,2) (XIII). Bei dem Produkt, welches unter gleichen Bedingungen aus trans-1,2-Oxido-cyclodecan (XV) entsteht, handelt es sich wahrscheinlich um das Cyclodecen-(1)-ol-(3). Ein ähnliches Verhalten zeigen nach *K. Ziegler & H. Wilms* auch die beiden stereoisomeren 1,2-Oxido-cyclooctane. Die Geschwindigkeit, mit welcher die stereoisomeren Cyclodecene mit Benzopersäure reagieren, ist verschieden. Bei 0° wurden in Chloroform folgende Geschwindigkeitskonstanten k^0 (mol⁻¹·l·min⁻¹) gefunden.

trans-Cyclodecen 9,40; cis-Cyclodecen 1,20; Cyclohexen 1,15

Während die beiden cis-Cycloolefine fast gleich schnell reagieren, zeigt das trans-Cyclodecen eine beträchtlich höhere Reaktions-

¹⁾ Vgl. z. B. *J. Böeseken*, R. **40**, 553 (1921).

geschwindigkeit. Da sich die cis- und trans-Stereoisomeren in der aliphatischen Reihe gegenüber Persäuren nicht stark verschieden verhalten¹⁾, ist die grössere Reaktionsfähigkeit des trans-Cyclodecens wohl auf eine „Spannung“ in dieser letzteren Verbindung zurückzuführen, auf die man auch aus der geringeren Stabilität bei der Isomerisierung mit Säuren schliessen kann.



IR.-Absorptionsspektren.

Die IR.-Absorptionsspektren²⁾ der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen waren in mehrfacher Hinsicht von Interesse. In bezug auf die Kohlenwasserstoffe war die Frage nach dem Verhalten der $\delta(CH_2)$ -Banden, der Bestimmung der Konfiguration an der Doppelbindung und der Möglichkeit des Nachweises der dreifachen Bindung von Bedeutung. Bei dem Cyclodecanon stand die Prüfung des Einflusses der Ringgrösse auf die Carbonylfrequenz im Vordergrund, und schliesslich war bei den Epoxyden, Diolen und deren

¹⁾ Vgl. z. B. D. Swern, Chem. Reviews **45**, 49 (1949).

²⁾ Aufgenommen auf einem Baird-Zweistrahl-Spektrographen mit NaCl-Optik in Schichtdicken von 0,02–0,10 mm bei Zimmertemperatur. Die Spektren der festen Verbindungen wurde an der Suspension in Nujol aufgenommen. Die Eichung des Gerätes wurde dauernd durch Vergleich mit NH_3 -Banden überprüft und dürfte in der Nähe von 3μ und 6μ auf 0,02 bzw. 0,01 μ genau sein.

Acetonylacetalen die Deutung des Zusammenhanges der Konfiguration mit den Spektren praktisch wichtig.

Kohlenwasserstoffe (vgl. Fig. 2). Die in der 3—4 μ - und 6,5—8 μ -Region beobachteten Banden¹⁾ des Cyclodecans (Kurve 1), der beiden Cyclodecene (Kurve 2 und 3) und des Cyclodecins (Kurve 4) weisen folgende Frequenzen auf:

	$\nu(\text{CH})^2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH}_2)$	Zustand
Cyclodecan . . . (Kurve 1)	2910 vs 2680 w	—	1488 vs, 1462 vs 1451 vs, 1385 s 1361 s, 1357 s	fl.
cis-Cyclodecen . . (Kurve 3)	2915 vs 2680 w	1715 w 1684 m 1656 m	1484 vs, 1462 vs 1451 vs, 1357 s 1346 w, 1330 s	fl.
trans-Cyclodecen . (Kurve 2)	2915 vs 2675 w	1667 m	1468 vs, 1463 vs 1449 vs, 1356 s 1328 S	fl.
Cyclodecin (Kurve 4)	2915 vs 2680 w	—	1464 vs, 1449 vs 1441 Ss, 1355 s 1337 s, 1323 S	fl.

Die $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen der Verbindungen sind — soweit sich dies mittels Kochsalzoptik entscheiden lässt — von gleicher Grösse wie bei den offenkettigen Kohlenwasserstoffen. Alle Spektren weisen im Vergleich zu denen des n-Decans³⁾ und des n-1-Decens³⁾ eine kompliziertere $\delta(\text{CH}_2)$ -Region auf. Insbesondere treten — neben einem regelmässig wiederkehrenden Triplett in dem 1450 cm^{-1} -Gebiet — zwischen 1320 und 1380 cm^{-1} mindestens zwei Banden auf, die man bei Kohlenwasserstoffen meist einer symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe zuschreibt. In unsern Spektren dürften diese Banden von $\delta(\text{CH}_2)$ -Schwingungen herrühren.

Die beiden Cycloolefine zeigen merkbliche Unterschiede in der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Region; so weist das cis-Cyclodecen ein Dublett (1656, 1684 cm^{-1}) auf, dessen kurzwelliger Zweig wohl als Kombinationston anzusehen ist. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande des trans-Isomeren hat eine auffallend hohe Frequenz⁴⁾. Die Fingerprint-Gebiete der beiden stereo-

¹⁾ Es bedeuten vs, s, m, w, vw, resp. sehr stark, stark, mittel schwach, sehr schwach; S = Schulter. Die Nomenklatur für die Normalschwingungen ist die von R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23 (ν : bindungsstreckende, δ : bindungsbiegende Schwingung).

²⁾ Die Frequenzen beziehen sich auf die Mitte der CH-Banden.

³⁾ American Petroleum Research Institute, Research Project 44, Carnegie Institute of Technology. Catalogue of Infrared Spectral Data. Ser. No. 390, n-Decane, contributed by US Naval Research Lab. Ser. No. 1069, contributed by The Socony Oil Development Comp.

⁴⁾ So ist vergleichsweise $\nu(\text{C}=\text{C})$ bei Cyclohexen und Cyclohepten 1652 bzw. 1651 cm^{-1} , siehe z. B. K. W. F. Kohlrausch, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik, Bd. 9, VI, S. 349.

isomeren Cyclodecene sind völlig verschieden und eignen sich für die analytische Bestimmung. Darüber hinaus erlauben gewisse Merkmale der $\delta(\text{CH})$ -Banden eine Zuteilung der Konfiguration, indem beim

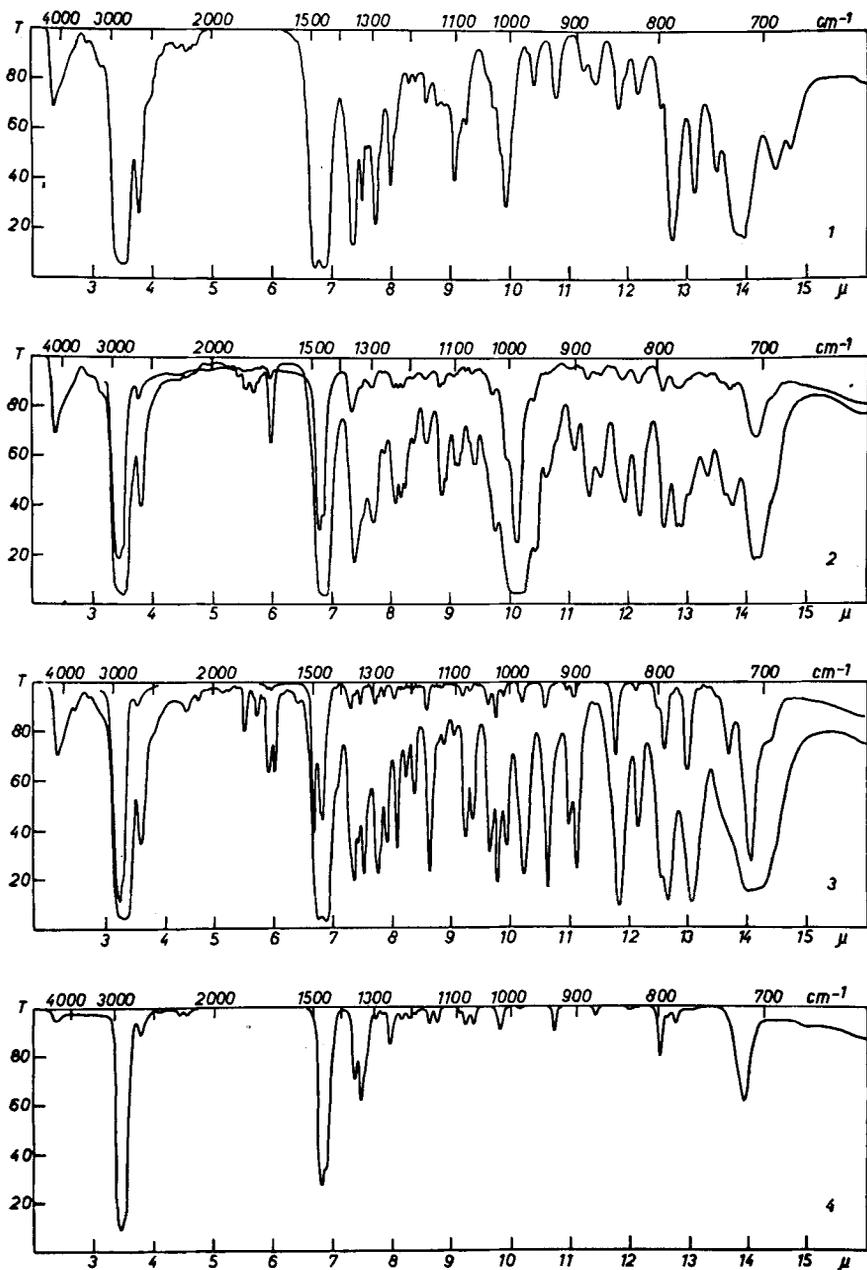


Fig. 2.

cis-Cyclodecen die Banden 977 m und 710 vs und beim trans-Cyclodecen die Banden 986 vs und 707 m vorkommen¹).

Das IR.-Spektrum des Cyclodecins²) weist in der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Region zwei Banden auf (2208 und 2267 cm^{-1}), deren Intensität nahezu gleich gross scheint. Die Deutung dieses Dubletts kann vorläufig nicht gegeben werden³). Es dürfte sich aber bei dem einen der beiden Zweige um einen Kombinationston handeln, der durch *Fermi*-Resonanz mit der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung verstärkt wird.

Cyclodecanon, Cyclodecanol, Cyclodecandiole-(1, 2) und ihre Acetale (vgl. Fig. 3 und 4). Die nachstehende Tab. enthält die (mutmasslichen) charakteristischen Gruppenfrequenzen dieser Verbindungen.

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CO})^4)$	$\delta(\text{OH})^5)$
Cyclodecanon (Kurve 5)		1701			
Cyclodecanol (Kurve 6)	3380 s				1012 s
cis-Cyclodecandiol-(1,2)	3405 Ss,				1021 s
(Kurve 9)	3305 s				1050 s
trans-Cyclodecandiol-(1,2)	3495 Ss				1052 s
(Kurve 10)	3390 s				
cis-Acetal (Kurve 11)			1381 s, 1064 vs		
			1372 s, 1047 vs		
trans-Acetal (Kurve 12)			1381 s, 1064 vs		
			1374 s, 1060 vs		

Die Spektren der stereoisomeren Diole und ihrer Acetale sind im Fingerprintgebiet stark verschieden, zeigen aber trotzdem eine Parallele bei den entsprechenden Stereoisomeren. Bei beiden cis-Ver-

¹) Wegen der Erkennbarkeit der cis- und trans-Konfiguration bei Olefinen siehe z. B. G. B. M. Sutherland und Mitarbeiter, Soc. **1950**, 915, und R. N. Jones, Am. Soc. **72**, 5322 (1950). Der Vergleich mit Spektren des API, Res. Project 44, Carnegie Institute of Technology, Catalogue of Infrared Spectral Data, z. B. Ser. No. 21, cis-2-Butene, Ser. No. 22, trans-2-Butene, contributed by Shell Development Comp., Ser. No. 357, cis-2-Pentene, Ser. No. 727, cis-2-Hexene, Ser. No. 728, trans-2-Hexene, Ser. No. 621, trans-3-Hexene, contributed by Socony Vacuum Oil Comp., stützt diese Zuordnung. Vgl. auch die Ramanspektren der Cyclooctene bei Y. Goubeau, A. **567**, 214 (1950).

²) Vgl. A. T. Blomquist und Mitarb., Am. Soc. **73**, 5511 (1951).

³) Im allgemeinen sind die Intensitäten von $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Banden in nahezu symmetrisch disubstituierten Acetylenen verhältnismässig klein. In dem von A. T. Blomquist veröffentlichten Spektrum, welches an dickeren Schichten gemessen wurde, scheint der kurzwelligere Zweig des Dubletts weniger intensiv zu sein.

⁴) Analog zu diesen beiden, beim trans- wenig und beim cis-Acetal stark aufgespaltenen Dubletts, tritt in jedem Spektrum noch ein zweites mit ganz ähnlichen Eigenschaften auf: trans 1250 vs, 1240 vs; cis 1250 vs, 1224 vs cm^{-1} .

⁵) Diese Zuordnung wurde nicht durch Deuterierung gesichert.

bindungen weisen die den $\delta(\text{OH})$ - bzw. $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen vermutlich zuzuschreibenden Banden eine kräftige Aufspaltung in ein Dublett auf, die in den Spektren der *trans*-Verbindungen zu fehlen

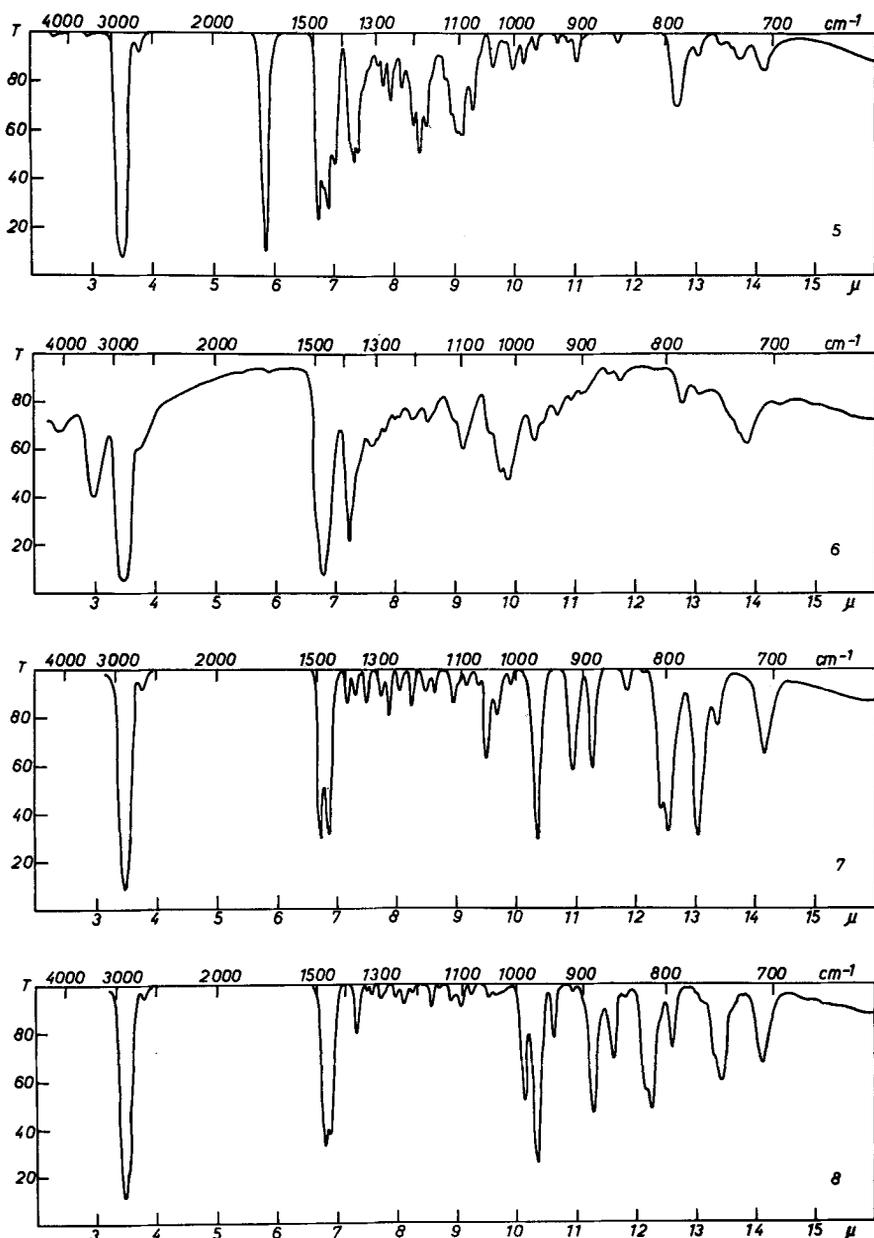


Fig. 3.

scheint. Ob diese Unterschiede z. B. auf die Symmetrie der die beiden OH-Oszillatoren verknüpfenden Bindungen oder auf durch ver-

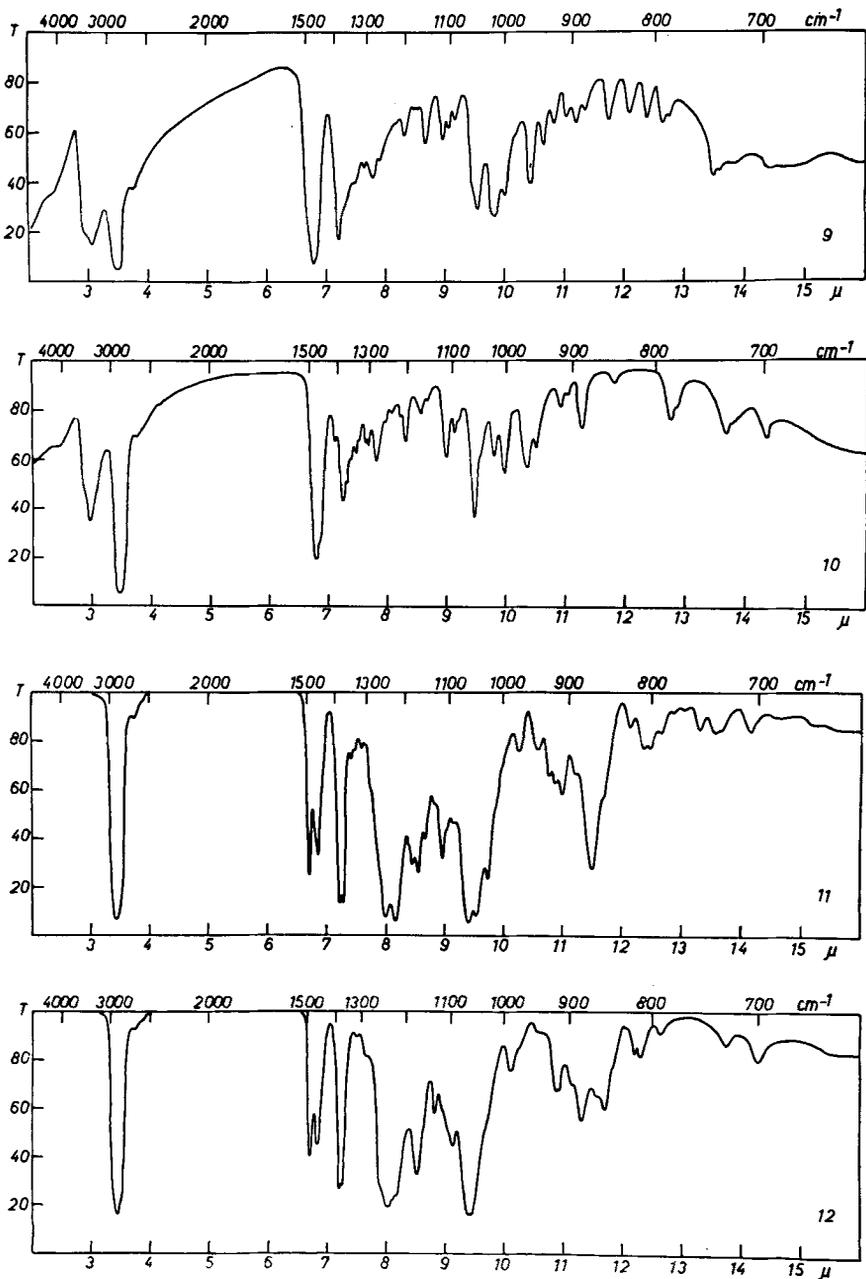


Fig. 4.

schiedene Geometrie bedingte Unterschiede in den mechanischen Kopplungsgraden zurückgeht, konnte nicht aufgeklärt werden¹⁾.

Das Vorhandensein der beiden geminalen Methylgruppen in den Acetalen kennzeichnet sich durch Dubletts sehr grosser Intensität bei 1381 und 1372 cm^{-1} ²⁾.

Die Carbonylfrequenz (1701 cm^{-1}) im Cyclodecanon ist nur wenig vom beim Cyclohexanon gemessenen Wert (1706 cm^{-1}) verschieden. Auch hier weist das IR.-Spektrum $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden in zwei Gruppen (1479, 1462, 1447 vs, 1423 s und 1370, 1362, 1350 s) auf.

1, 2-Oxido-cyclodecane (vgl. Fig. 3 Kurve 7 (cis) und Kurve 8 (trans)). In den IR.-Absorptionsspektren dieser Verbindungen scheinen einige Zusammenhänge zu existieren: gemeinsame Banden treten im Fingerprintgebiet auf bei 1362 w, 965 vs, 887 s und 708 s cm^{-1} . Von diesen können evtl. die Banden bei 1362, 887 und eine Bandengruppe bei 800–810 cm^{-1} mit dem Äthylenoxydring in Zusammenhang gebracht werden.

Experimenteller Teil ³⁾.

Zur Herstellung des Cyclodecanol-(1)-ons-(2) (I). Die für die vorliegende Arbeit benötigten grösseren Mengen von Cyclodecanol-(1)-on-(2) wurden in einem zylindrischen Reaktionsgefäss mit halbkugelförmigem Boden aus nichtrostendem V2A-Stahl von 10 l Inhalt hergestellt. Der Boden des Reaktionsgefässes war mit elektrischen Heizkörpern versehen, welche durch ein Kontakt-Thermometer gesteuert wurden. Der aufschraubbare und gut abdichtbare Deckel aus V2A-Stahl trug neben einer Thermometer-Hülse für das Kontaktthermometer und drei Stützen (für die Zuleitung des Esters, für die Zuleitung des Stickstoffes und für den Rückflusskühler) eine Führung für die Achse eines überdimensionierten Vibro-Mischers⁴⁾. Dieser erlaubte eine feine Verteilung des Natriums, ohne die vielen Nachteile, welche die schnellaufenden Rotationsrührer aufweisen. Die Zugabe des Esters erfolgte nach dem von K. Ziegler und Mitarbeitern empfohlenen Einpress-Verfahrens⁵⁾, mittels Quecksilber.

In das Reaktionsgefäss wurden 5 l absolutes Xylol vorgelegt, die Apparatur wurde mit sorgfältig vorgereinigtem Stickstoff gespült, worauf man 300 cm^3 Xylol abdestillierte. Man liess dann die Temperatur auf etwa 130° fallen und fügte 170 g Natrium zu,

¹⁾ Modellbetrachtungen zeigen, dass Konstellationen der trans-Diole existieren, bei denen die nähere Umgebung der 1,2-Dioxygruppierung angenähert ein Symmetriezentrum aufweist (s. Fig. 1 D, G). Dann wäre wegen der g, u-Regel eine Zuordnung möglich.

Das trans-Cyclohexandiol-(1,2) besitzt ein ebenes $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Gerüst und ein den OH-Gruppen wahrscheinlich zuzuordnendes Dublett bei 1080 und 1045 cm^{-1} (Aufspaltung 35 cm^{-1}). Das Spektrum des cis-Isomeren weist zwei starke Banden bei 1080 und 990 cm^{-1} auf, die $\delta(\text{OH})$ -Schwingungen zugeordnet werden können, und deren Aufspaltung 90 cm^{-1} beträgt. Auch in der Cyclodecan-Reihe entspricht das Spektrum mit den grösseren Aufspaltungen dem cis-Isomeren. Das chemische Verhalten zeigt jedoch, dass im trans-Cyclodecandiol-(1,2) die Konstellation G wohl nicht vorliegt (rasche Bildung des Acetals usw.).

²⁾ Diese Banden sind deutlich intensiver als die $\delta(\text{CH}_2)$ -Banden der methylgruppenfreien Verbindungen. Der Nachweis von Methylgruppen in organischen Verbindungen mittels der $\delta(\text{CH}_3)$ -Bande ist daher nicht immer einwandfrei durchführbar.

³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

⁴⁾ Von der A.G. für Chemie-Apparatenbau, Zürich.

⁵⁾ A. 504, 123 (1933).

welches in kurzer Zeit vom Vibrator pulverisiert wurde. Darauf presste man 410 g Sebacin-säure-methylester in 200 cm³ Xylol ein (Dauer 28 Std., Rühren mit Vibrator). Nach der Zugabe des Esters rührte man weitere 2 Std., worauf das überschüssige Natrium durch Zugabe von 200 cm³ Methanol zerstört wurde. Das Reaktionsgemisch versetzte man mit 40-proz. Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion und trennte die Xylol-Schicht ab. Nach Waschen mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser wurde das Xylol durch eine kurze Kolonne abdestilliert und der Rückstand in Stickstoff-Atmosphäre destilliert. Bei 0,1 mm Druck und 70—88° gingen 161 g (53% d. Th.) Acyloin über, welches nach kurzem Stehen kristallin erstarrte.

Cyclodecanon (II). Bei Anwendung reiner Zink-Wolle¹⁾ und analytisch reiner Salzsäure konnten nach der veröffentlichten Vorschrift von verschiedenen Experimentatoren das Cyclodecanon in reproduzierbar guten Ausbeuten erhalten werden. So gaben 20 g rohes Cyclodecanol-(1)-on-(2) 19 g (77% d. Th.) reines, aus Methanol umkristallisiertes Cyclodecanon-semicarbazon vom Smp. 203—205°. Daraus liessen sich mit 60 g Phtalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom 12,3 g (66% d. Th.) reines Cyclodecanon vom Sdp._{12 mm} 102—104° gewinnen.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 5.

Cyclodecan (III)²⁾. 300 g reine Zink-Wolle wurden mit 30 g Quecksilber(II)-chlorid, 500 cm³ Wasser und 30 cm³ konzentrierter, reiner Salzsäure während 5 Min. in einem 3 l Rundkolben geschüttelt. Man dekantierte die Flüssigkeit vom amalgamierten Zink und setzte 50 g Cyclodecanol-(1)-on-(2) in 300 g Eisessig und 200 cm³ konzentrierter reiner Salzsäure hinzu. Zum Reaktionsgemisch, welches in heftigem Sieden gehalten wurde, gab man in 6stündigen Intervallen je 50 cm³, insgesamt 830 cm³ konzentrierte Salzsäure zu. Nach 88 Std. wurde die Lösung vom überschüssigen Zink abgegossen, mit gleichem Volumen Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Aus 150 g Cyclodecanol-(1)-on-(2) wurden so 108 g Cyclodecan vom Sdp._{20 mm} 82—83° erhalten.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 1.

Cyclodecanol (IV). In einem 500 cm³ Schliffkolben wurden zu einer Lösung von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 cm³ abs. Äther unter Kühlung mit Wasser und Schütteln 8,0 g Cyclodecanon in 200 cm³ abs. Äther langsam zugetropft. Nach Abschluss der Reaktion erwärmte man das Reaktionsgemisch und zersetzte es dann mit Wasser und verd. Schwefelsäure. Die übliche Aufarbeitung ergab 7,40 g Cyclodecanol vom Sdp._{12 mm} 123—126°, welches aus Petroläther umkristallisiert bei 42° schmolz.

3,656 mg Subst. gaben 10,300 mg CO₂ und 4,231 mg H₂O

C₁₀H₂₀O Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,88 H 12,95%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 6.

Cyclodecin (VII). 70 g frisch destilliertes Cyclodecanol-(1)-on-(2) gaben durch Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd nach der früher veröffentlichten Vorschrift 49,5 g (71,5% d. Th.) Cyclodecandion-(1,2) (V) vom Sdp._{18 mm} 120—125°.

40 g Cyclodecandion-(1,2) wurden unter Kühlung mit 50 g wasserfreiem Hydrazin gemischt und dann 15 Std. im Einschlussrohr auf 100 g erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Reaktionsprodukt. Die nadeligen Kristalle wurden mit Benzol aufgeschwemmt und abgesaugt. Durch Umlösen aus Benzol konnten insgesamt 32,3 g (69% d. Th.) reines Bis-hydrazon VI gewonnen werden, das zur Analyse noch zweimal aus Benzol umkristallisiert wurde; Smp. 126—130° (Zers.).

4,036 mg Subst. gaben 9,076 mg CO₂ und 3,669 mg H₂O

3,570 mg Subst. gaben 0,934 cm³ N₂ (22°, 718 mm)

C₁₀H₂₀N₄ Ber. C 61,18% H 10,27 N 28,55%

Gef. ,, 61,37% ,, 10,17 ,, 28,60%

¹⁾ Bezogen von Dr. *Bender* & Dr. *Hobein*, Zürich. Die Zink-Wolle ist, wie uns diese Firma mitteilt, englischer Provenienz. Vgl. dazu Anmerkung 4, S. 1598.

²⁾ Der Versuch wurde von Dr. *M. Zimmermann* ausgeführt.

In einem Dreihalskolben mit Rührwerk und Rückflusskühler, der mit einem Wasserabscheider versehen war, wurden 23 g Quecksilber(II)-oxyd, 1 g fein gemahlenes Kaliumhydroxyd und 20 g wasserfreies Natriumsulfat in 100 cm³ Toluol zu schwachem Rückfluss erhitzt. Zu der Suspension gab man unter starkem Rühren im Verlaufe von 30 Min. 11,0 g feinst zerriebenes Cyclodecandion-(1,2)-bishydrazon in 6 Portionen. Der Stickstoff entwich dabei unter Aufschäumen, und der Kolbeninhalt färbte sich durch das gebildete Quecksilber schwarz. Nach 2stündigem Kochen war die Stickstoffentwicklung beendet, worauf die filtrierte, gelbe Toluol-Lösung durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) filtriert wurde. Das nun farblose Filtrat gab bei der Destillation 5,12 g (67% d. Th.) eines unangenehm riechenden, farblosen Öls.

Nach sorgfältiger Fraktionierung mit einer *Vigreux*-Kolonnen zeigte das Cyclodecin folgende Eigenschaften: Sdp._{12mm} 78,5°; $d_4^{20} = 0,8973$; $n_D^{20} = 1,4950$; M_D ber. 44,18, gef. 44,22.

3,528 mg Subst. gaben 11,406 mg CO₂ und 3,780 mg H₂O

C₁₀H₁₈ Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,23 H 11,99%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 2, Kurve 4.

cis-Cyclodecen (VIII). 3,05 g Cyclodecin wurden in 30 cm³ abs. Methanol mit 1,0 g Palladium-Blei-Calciumcarbonat-Katalysator nach *Lindlar* katalytisch hydriert. Nach Aufnahme von 1,016 Mol. Wasserstoff, was 195 Min. erforderte, stand die Hydrierung still. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat in Wasser gegossen und dreimal mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation wurden 2,95 g cis-Cyclodecen erhalten, welche zur Analyse über Natrium in einem *Vigreux*-Kolben destilliert wurden. Sdp._{15mm} 73°; $d_4^{20} = 0,8743$; $n_D^{20} = 1,4885$; M_D ber. 45,65, gef. 45,52.

3,717 mg Subst. gaben 11,810 mg CO₂ und 4,356 mg H₂O

C₁₀H₁₈ Ber. C 86,87 H 13,13% Gef. C 86,71 H 13,11%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 2, Kurve 3.

Neben Methanol hat sich auch Feinsprit für die partielle Hydrierung des Cyclodecins bewährt. In Petroläther und Benzol verlief die Hydrierung sehr langsam, und auch der sonst empfohlene Zusatz von Chinolin zeigte in keinem der vier versuchten Lösungsmittel eine günstige Wirkung.

Cyclodecyl-methylamin (IX). 28,2 g über Semicarbazon gereinigtes Cyclodecanon wurden mit 40 g wasserfreiem Methylamin in 120 cm³ abs. Methanol und 3 g *Raney*-Nickel bei 80 atü Wasserstoff und 100° im Hochdruckautoklaven 20 Std. geschüttelt. Der Katalysator wurde darauf abfiltriert und das Reaktionsgemisch zur Entfernung des Methylamins unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 15 cm³ konz. Salzsäure dampfte man im Vakuum ein. Der Rückstand wurde im Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt, wobei 9,0 g neutrale Anteile entfernt werden konnten. Aus der wässrigen salzsauren Lösung wurden die Basen mit konz. Natronlauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Aus den mit Kaliumhydroxyd getrockneten ätherischen Auszügen konnten durch Destillation 17,05 g Cyclodecyl-methylamin vom Sdp._{12mm} 105–108° gewonnen werden. $pK_A = 9,56$ in 80-proz. Methyl-cellosolve.

3,956 mg Subst. gaben 11,330 mg CO₂ und 4,766 mg H₂O

2,834 mg Subst. gaben 0,208 cm³ N₂ (22°, 723 mm)

C₁₁H₂₃N Ber. C 78,03 H 13,69 N 8,27%

Gef. „ 78,16 „ 13,68 „ 8,08%

Cyclodecyl-trimethyl-ammoniumjodid (X). Zu 16,8 g Cyclodecyl-methylamin in 20 cm³ abs. Methanol tropfte man bei 0° unter Rühren eine Lösung von 14,1 g Methyljodid in 15 cm³ abs. Methanol. Nach kurzem Stehen versetzte man ebenfalls bei 0° nochmals mit der gleichen Menge Methyljodid und fügte gleichzeitig eine Lösung von 5,55 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ abs. Methanol hinzu. Nach 2 Std. wiederholte man die Zugabe von Methyljodid und Kaliumhydroxyd, liess 3 Std. bei Zimmertemperatur stehen und erhitze darauf noch 1 Std. auf dem Wasserbad, bis das Reaktionsgemisch neutral reagierte.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein weisser Kuchen zurück, der in 100 cm³ Wasser gelöst und in 100 cm³ kalte 10-proz. Natronlauge gegossen wurde. Das Cyclodecyl-trimethyl-ammoniumjodid fiel als dichter, farbloser Niederschlag aus. Ausbeute 30,3 g. Zur Analyse löste man aus Aceton um. Das quaternäre Ammoniumsalz kristallisierte in farblosen Schuppen vom Smp. 265—268° (Zers.).

3,806 mg Subst. gaben 6,662 mg CO₂ und 2,810 mg H₂O
 C₁₃H₂₈NJ Ber. C 48,00 H 8,68% Gef. C 47,78 H 8,26%

trans-Cyclodecen (XI). 30 g Cyclodecyl-trimethyl-ammoniumjodid wurden in 100 cm³ abs. Methanol mit 13 g Silberoxyd 2 Std. geschüttelt. Der Niederschlag wurde abgenutscht und gründlich mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand, ein gelbes Öl, in einem Hickman-Kolben auf 150 mm erhitzt. Die Zersetzung der quaternären Base begann bei einer Badtemperatur von etwa 100°. Das Destillat nahm man in Äther auf, schüttelte es mit verd. Salzsäure, verd. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser aus und destillierte durch eine kurze Vigreux-Kolonne.

Man erhielt so 6,75 g (50% d. Th.) reines trans-Cyclodecen vom Sdp._{18mm} 78—80°. Zur Analyse wurde über Natrium destilliert. Sdp._{18mm} 78°; $d_4^{20} = 0,8681$; $n_D^{20} = 1,4846$; M_D ber. 45,65, gef. 45,53.

3,568 mg Subst. gaben 11,362 mg CO₂ und 4,204 mg H₂O
 C₁₀H₁₈ Ber. C 86,87 H 13,13% Gef. C 86,90 H 13,18%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 2, Kurve 2.

Durch Hydrierung mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig nahm das trans-Cyclodecen langsam 1 Mol Wasserstoff auf unter Entstehung von Cyclodecan.

cis-Cyclodecandiol-(1,2) (XII). a) Aus cis-Cyclodecen. 125 mg cis-Cyclodecen gaben mit 190 mg Osmium(VIII)-oxyd und 10 Tropfen Pyridin 378 mg hellbraunes, kristallines Addukt, welches in 10 cm³ Methylenchlorid, 400 mg Mannit und 400 mg Kaliumhydroxyd in 5 cm³ Wasser so lange geschüttelt wurde, bis das Methylenchlorid farblos wurde. Nach dem Eindampfen der Methylenchlorid-Lösung erhielt man 130 mg eines Produktes vom Smp. 132—134°, welches nach Umlösen aus Alkohol-Benzol 108 mg reines cis-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 139—140° gab.

b) Aus Cyclodecanol-(1)-on-(2). 35 g frisch destilliertes Cyclodecanol-(1)-on-(2) wurden in 100 cm³ Feinsprit mit Raney-Nickel bei 100° und 100 atü 10 Std. katalytisch hydriert. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein Gemisch der stereoisomeren Diole zurück, aus welchem sich die Hauptmenge des cis-Cyclodecan-diols durch Kristallisation aus Alkohol-Benzol bzw. Petroläther erhalten liess; Ausbeute 16,85 g (47,5% d. Th.). Zur Analyse wurde aus Alkohol-Benzol umkristallisiert, Smp. 140°.

3,671 mg Subst. gaben 9,353 mg CO₂ und 3,840 mg H₂O
 C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,53 H 11,70%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol Fig. 4, Kurve 9.

Diacetat. 1 g des Diols wurde mit 5 cm³ Acetanhydrid und 1 cm³ Pyridin 3 Std. am Rückfluss acetyliert. Das auf übliche Weise gewonnene ölige Diacetat wurde schliesslich durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) gereinigt und im Hochvakuum destilliert, Sdp._{0,1mm} 100°.

3,937 mg Subst. gaben 9,486 mg CO₂ und 3,355 mg H₂O
 C₁₄H₂₄O₄ Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,75 H 9,54%

Acetonyl-acetal. 0,5 g des Diols liess man mit 5 cm³ wasserfreiem Aceton und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure über Nacht stehen. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen, in Petroläther aufgenommen, mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und schliesslich an Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) chromatographiert. Die Destillation der Petroläther-Eluate lieferte 470 mg farbloses Öl: $d_4^{20} = 0,9773$; $n_D^{20} = 1,4765$.

3,764 mg Subst. gaben 10,147 mg CO₂ und 3,831 mg H₂O
 C₁₃H₂₄O₂ Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,53 H 11,39%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 4, Kurve 11.

trans-Cyclodecandiol-(1,2) (XIII). a) Aus trans-Cyclodecen. 100 mg trans-Cyclodecen gaben mit 184 mg Osmium(VIII)-oxyd 310 mg Additionsverbindung, aus welcher 84 mg trans-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 48–50° gewonnen werden konnten. Einmaliges Umlösen aus Petroläther ergab 59 mg eines Produktes vom Smp. 52–53°.

b) Aus Cyclodecanol-(1)-on-(2). Die Mutterlauge des Hydrierungsproduktes von Cyclodecanol-(1)-on-(2) mit Raney-Nickel, aus der die Hauptmenge von cis-Cyclodecandiol-(1,2) durch Kristallisation abgetrennt worden war, destillierte man im Hochvakuum, wobei neben 3,33 g Vorlauf vom Sdp._{15 mm} 80–105°, 14,45 g (41% d. Th.) eines farblosen Öls vom Sdp._{0,15 mm} 105–113° erhalten wurden. Dieses wurde an 400 g Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) chromatographiert. Aus den Äther-Eluaten konnten insgesamt 10,10 g kristallines trans-Cyclodecandiol-(1,2) gewonnen werden. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 54°.

3,762 mg Subst. gaben 9,600 mg CO₂ und 3,978 mg H₂O

C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,63 H 11,83%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 4, Kurve 10.

Diacetat. Der auf gleiche Weise wie das cis-Isomere gewonnene Ester kristallisierte aus den Benzol-Petroläther-Eluaten des Chromatogramms und schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 37°.

3,894 mg Subst. gaben 9,368 mg CO₂ und 3,238 mg H₂O

C₁₄H₂₄O₄ Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,65 H 9,30%

Acetonyl-acetal. Aus 578 mg Diol erhielt man 650 mg eines farblosen Öls: $d_4^{20} = 0,9761$; $n_D^{20} = 1,4740$.

3,680 mg Subst. gaben 9,940 mg CO₂ und 3,771 mg H₂O

C₁₃H₂₄O₂ Ber. C 73,53 H 11,39% Gef. C 73,71 H 11,47%

Herstellung von Cyclodecenen durch Dehydratisierung von Cyclodecanol. 7,0 g Cyclodecanol wurden im Wasserstrahlvakuum durch ein Rohr von 10 cm Länge und 1 cm Weite, das mit feingekörntem Aluminiumoxyd („Alcoa“, activated Alumina, Grade F–1, Mesh 8–14) gefüllt war, destilliert. Das Rohr, welches auf 400° ± 10° elektrisch erhitzt wurde, war mit einer eisgekühlten Vorlage verbunden. Dieser folgte eine zweite, auf –50° gekühlte Vorlage, die an das Wasserstrahlvakuum angeschlossen war. Die Destillation dauerte 40 Min. und lieferte ein Gemisch von Cyclodecenen und Wasser, aus dem 5,47 g (88% d. Th.) Cyclodecene vom Sdp._{12 mm} 74–76° gewonnen werden konnten.

Zur Analyse wurde über Natrium destilliert: $d_4^{20} = 0,8712$; $n_D^{20} = 1,4867$.

3,470 mg Subst. gaben 11,069 mg und 4,077 mg H₂O

C₁₀H₁₈ Ber. C 86,87 H 13,13% Gef. C 87,05 H 13,15%

Aus 60 mg des Gemisches von Stereoisomeren konnten durch Oxydation mit 110 mg Osmium(VIII)-oxyd und nachfolgende chromatographische Trennung an 3 g Aluminiumoxyd (Aktivität II bis III) 30 mg cis-Cyclodecandiol-(1,2) und 26 mg trans-Cyclodecandiol-(1,2) gewonnen werden.

14,13 g eines auf gleiche Weise gewonnenen Cyclodecen-Gemisches wurden mit einer hochwirksamen Kolonne destilliert (*Podbielniak* Semi-automatic High Temperature Micro Distillation Analyzer mit Heli-Grid-Packung). Als Schiebeflüssigkeit wurden 4 cm³ 1-Methyl-naphthalin verwendet. Bei 14,7 mm Druck und einem Rücklauf-Destillat-Verhältnis 100:1 wurden 14 Fraktionen zu je 1 g aufgefangen.

Fraktion 3 vom Sdp._{14,7 mm} 72,2–72,7° zeigte folgende Eigenschaften: $d_4^{20} = 0,8684$; $n_D^{20} = 1,4858$; gef. C. 86,62, H 13,05%. 101,5 mg der Fraktion 3 gaben mit 187 mg Osmium (VIII)-oxyd 67 mg farbloses Öl, aus welchem durch einmaliges Umlösen aus Petroläther 56 mg trans-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 52–53° gewonnen werden konnten. Die Anwesenheit des hochschmelzenden cis-Cyclodecandiols-(1,2) liess sich nicht nachweisen.

Fraktion 11 vom Sdp._{14,7 mm} 73,5° zeigte folgende Eigenschaften: $d_4^{20} = 0,8738$; $n_D^{20} = 1,4881$, gef. C 86,61, H 13,44%. Aus 107 mg der Fraktion 11 und 197 mg Osmium

(VIII)-oxyd liessen sich 68 mg rohes kristallines cis-Cyclodecandiol vom Smp. 125—128° erhalten, welche nach Umlösen aus Alkohol-Benzol 38 mg reines cis-Diol vom Smp. 137—138° lieferten.

Die IR.-Absorptionsspektren zeigten, in Übereinstimmung damit, dass die Fraktion 3 vorwiegend aus trans-Cyclodecen besteht. In der Fraktion 11 war cis-Cyclodecen stark angereichert.

Isomerisierungsversuche mit Cyclodecenen. Je 300 mg der reinen, stereoisomeren ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurden im Einschlussrohr mit 25 mg p-Toluolsulfosäure 3 Stunden auf 170° erhitzt. Die durch Destillation über Natrium erhaltenen Kohlenwasserstoffgemische zeigten identische IR.-Absorptionsspektren, welche auf ein Gemisch von viel cis-Cyclodecen mit wenig trans-Cyclodecen hinwiesen. Im Einklang damit erhielt man aus 70 mg des Reaktionsgemisches mit 130 mg Osmium(VIII)-oxyd 60 mg cis-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 137°.

cis-1, 2-Oxido-cyclodecan (XIV). 2,0 g cis-Cyclodecen wurden mit 34 cm³ einer 0,446-m. Lösung von Benzopersäure in Chloroform 15 Std. bei 0° stehengelassen. Die Aufarbeitung ergab 1,94 g eines gelblichen Öls vom Sdp._{11mm} 100—105°.

Um unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, chromatographierte man an 60 g Aluminiumoxyd (Aktivität I). Mit Petroläther wurden zuerst 75 mg Cyclodecen zurückerhalten, darauf liessen sich mit Petroläther-Benzol 1:1 227 mg reines, öliges cis-1, 2-Oxido-cyclodecan eluieren, welches mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung gab und folgende Eigenschaften aufwies: Sdp._{11mm} 105°; $d_4^{20} = 0,9619$; $n_D^{20} = 1,4847$.

3,488 mg Subst. gaben 9,949 mg CO₂ und 3,641 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,84 H 11,68%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 3, Kurve 7.

Der Rest der Oxido-Verbindung wurde an Aluminiumoxyd hydrolytisch gespalten und konnte erst mit Methanol eluiert werden. Man erhielt 878 mg eines hochviskosen Öls, welches nach einmaligem Umlösen aus Petroläther bei 52—53° schmolz und mit trans-Cyclodecandiol-(1, 2) keine Schmelzpunktniedrigung gab.

trans-1, 2-Oxido-cyclodecan (XV). Auf analoge Weise wie das cis-Isomere wurde aus 1,50 g trans-Cyclodecen und 32 cm³ einer 0,362-m. Lösung von Benzopersäure das trans-1,2-Oxido-cyclodecan hergestellt. Durch chromatographische Trennung an Aluminiumoxyd (Aktivität I) wurden 265 mg trans-Cyclodecen zurückerhalten, worauf 575 mg reines öliges trans-1, 2-Oxido-cyclodecan folgten, welches folgende Eigenschaften besass: Sdp._{11mm} 105°; $d_4^{20} = 0,9614$; $n_D^{20} = 1,4840$.

3,522 mg Subst. gaben 10,056 mg CO₂ und 3,719 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,93 H 11,82%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 3, Kurve 8.

Die Eluierung mit Methanol ergab 514 mg eines viskosen Öls vom Sdp._{11mm} 125°, welches wahrscheinlich einen ungesättigten Alkohol darstellt.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxydation von stereoisomeren Cyclodecenen mit Benzopersäure. Äquimolekulare Mengen von Cycloolefin und Benzopersäure in Chloroform wurden bei 0° vermischt. In bestimmten Zeitabständen nahm man aliquote Teile der Reaktionslösung heraus und bestimmte die überschüssige Persäure, indem man die entnommene Probe möglichst rasch zu 1 cm³ einer Lösung von 8,3 g Kaliumjodid in 50 cm³ Alkohol, 40 cm³ Wasser und 10 cm³ Eisessig zugab. Das ausgeschiedene Jod wurde darauf mit 0,1-n. Natriumthiosulfat titriert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k^0 wurden aus der Formel

$$k^0 = \frac{1}{t} \cdot \frac{a}{a(a-x)} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

berechnet. Ergebnisse sind im theoretischen Teil auf S. 1602 zusammengestellt.

Reaktionsgeschwindigkeiten der Oxydation von stereoisomeren Cyclodecandiol-(1,2) mit Blei(IV)-acetat. Die Messungen wurden nach der von *R. Criegee* und Mitarbeitern angegebenen Vorschrift durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde reiner Eisessig vom Smp. 15,4° verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 auf S. 1601 zusammengestellt.

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

Zusammenfassung.

Ausgehend von Cyclodecanol-(1)-on-(2) wurden verschiedene isocyclische Verbindungen mit einem Zehnring hergestellt, unter anderem: das Cyclodecin und die beiden cis-trans-stereoisomeren Cyclodecene, Cyclodecandiole-(1,2) und 1,2-Oxido-cyclodecane.

Auf Grund ihrer Entstehungsweise und ihrer IR.-Absorptionsspektren wurden den hergestellten Stereoisomeren bestimmte Konfigurationen zugeteilt.

Die beiden stereoisomeren Cyclodecandiole-(1,2) lassen sich leicht in ihre Acetyl-acetale überführen, und das trans-Cyclodecandiol-(1,2) reagiert viel schneller mit Blei(IV)-acetat als das cis-Isomere. Dieses Verhalten, welches verschieden ist von dem Verhalten der Cyclopentan- und Cyclohexandiole-(1,2) mit analoger Konfiguration, lässt sich auf verschiedene Konstellation der Ringhomologen zurückführen.

Die IR.-Absorptionsspektren der hergestellten Zehnring-Verbindungen wurden aufgenommen und kurz interpretiert.

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

206. Über einige β -Cyclolavandulyl-Verbindungen

von **A. Brenner**¹⁾ und **H. Schinz**.

(13. VI. 52.)

A) β -Cyclolavandulyliden-aceton.

In unserer letzten Mitteilung²⁾ haben wir eine Methode beschrieben, welche es ermöglicht, Cyclolavandulol auf verhältnismässig einfache Art herzustellen. Es schien uns von Interesse, die nun leichter zugängliche Verbindung in Cyclolavandulyliden-aceton (I) überzuführen. Dieses Keton ist mit den Jononen (II) nahe verwandt;

¹⁾ Vgl. Diss. *A. Brenner*, ETH., Zürich 1951.

²⁾ Helv. **35**, 1336 (1952).