

Die dunkelrote, fluoreszierende Ätherlösung wird zur Trockne eingengt. Der harzige Rückstand wird zur Abscheidung von noch vorhandenem Selen in 5 cm³ abs. Benzol gelöst und durch eine 5 cm hohe Säule von Aluminiumoxyd filtriert. Die Säule wird mit 20 cm³ abs. Benzol nachgewaschen. Nach dem Eindampfen der roten Lösung verbleiben 60 mg braunes Öl, das nach 2tägigem Stehen im Eisschrank zum grössten Teil in feinen Nadeln kristallisiert. Nach zweimaligem Behandeln der methanolischen Lösung mit Norit und sechsmaligem Umkristallisieren aus abs. Äthanol erhält man 8 mg analysenreines Produkt in feinen Nadeln vom Smp. 224,5—225,5°. Man trocknet 22 Std. über P₂O₅ und Paraffin bei 0,01 mm und Zimmertemperatur und anschliessend noch 2 Std. bei 0,01 mm und 50°.

C ₂₇ H ₃₉ ON	Ber. C 82,35	H 9,98	N 3,62%
	Gef. „ 82,52	„ 9,95	„ 3,8 %

Die Mikroanalysen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel, der *CIBA AG.*, Basel und der *ETH.* Zürich, durchgeführt. Die IR.-Spektren verdanken wir den Herren Prof. Dr. *H. Günthard* (*ETH.*) und Dr. *E. Ganz* (*CIBA AG.*). Die UV.-Spektren wurden von Herrn Dr. *P. Zoller* mit dem *Beckman*-Spektrophotometer DU der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel aufgenommen.

Zusammenfassung.

Es wird die Isolierung des Solanocapsins beschrieben, die Bruttoformel von *Barger* modifiziert und einzelne seiner Beobachtungen korrigiert. Die Isolierung von 2-Äthyl-5-methyl-pyridin erlaubt die Aufstellung einer neuen Konstitutionsformel für das Solanocapsin, in welcher einzig die Haftstellen der beiden funktionellen Gruppen —NH₂ und —OH noch unbestimmt sind.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

257. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

61. Mitteilung¹⁾.

Über die Oxydation von Cyclodecenen zu Cyclodecandiolen-(1,6), eine transanulare Reaktion

von **V. Prelog** und **K. Schenker**.

(27. VIII. 52.)

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe¹⁾²⁾ wurde die Herstellung der beiden stereoisomeren Cyclodecene beschrieben. Erwartungsgemäss bildet sich durch Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd aus cis-Cyclodecen das cis-Cyclodecandiol-(1,2) und aus trans-Cyclodecen das trans-Cyclodecandiol-(1,2). Zu unerwarteten Er-

¹⁾ 60. Mitt., *Helv.* **35**, 1598 (1952).

²⁾ Inzwischen haben auch *A. T. Blomquist*, *R. E. Burge jr.* & *A. C. Sucusy*, *Am. Soc.* **74**, 3636 (1952), ihre Untersuchungen über die stereoisomeren Cyclodecene ausführlich veröffentlicht. Vgl. *Ann.* **3**, *Helv.* **35**, 1598 (1952).

gebnissen, über die in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden soll, führte dagegen die Oxydation der Cyclodecene mit Perameisensäure. Bekanntlich liefert die Oxydation von Cyclopenten und Cyclohexen durch Persäuren in saurer Lösung trans-1,2-Diole¹⁾.

Aus eis-Cyclodecen (I) entsteht durch Oxydation mit Perameisensäure ein kompliziertes Reaktionsgemisch, aus dem durch Chromatographie an Aluminiumoxyd bisher folgende Verbindungen isoliert werden konnten:

- a) ein flüssiger Alkohol $C_{10}H_{18}O$,
- b) ein Diol $C_{10}H_{20}O_2$ vom Smp. 144°,
- c) eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 98° und
- d) eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 74°.

a) Der Alkohol $C_{10}H_{18}O$ ist ungesättigt und demnach monocyclisch. Zu seiner Charakterisierung eignet sich besonders das schön kristallisierende p-Nitrobenzoat, welches identisch ist mit dem p-Nitrobenzoat eines Alkohols, der durch Reduktion von Cyclodecen-(1)-on-(3) (IV) mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen wurde²⁾. Derselbe Alkohol entstand auch bei der Behandlung des trans-1,2-Oxido-cyclodecans (V)³⁾ mit Aluminiumoxyd. Es handelt sich demnach wohl um das Cyclodecen-(1)-ol-(3) (III).

b) Das Diol $C_{10}H_{20}O_2$ ist gesättigt, monocyclisch und nicht identisch mit den beiden früher hergestellten stereoisomeren Cyclodecandiolen-(1,2). Der Vergleich mit authentischen Präparaten zeigte, dass es sich um eines der beiden stereoisomeren Cyclodecandiole-(1,6) (VI) handelt, das zuerst von W. Hüchel und Mitarbeit.⁴⁾ aus Cyclodecandion-(1,6) durch katalytische Hydrierung mit Platinmohr gewonnen wurde. Später erhielten die gleiche Verbindung Pl. A. Plattner & J. Hulstkamp⁵⁾ durch katalytische Reduktion von Cyclodecandion-(1,6) mit Raney-Nickel und R. Criegee⁶⁾ durch Reduktion von Cyclodecanol-(1)-on-(6) mit Natriumamalgam. Die in Fig. 1 (Kurven 1 und 2) dargestellten IR.-Absorptionsspektren des freien Diols und seines Diacetats aus Cyclodecen einerseits und aus Cyclodecandion-(1,6) andererseits waren identisch.

c) und d) Bei den beiden isomeren, wahrscheinlich bicyclischen Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 98° bzw. 74° handelt es sich möglicherweise um Oxy-äther. Sie müssen durch Einwirkung von zwei Mol Perameisensäure auf 1 Mol Kohlenwasserstoff entstanden sein.

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

²⁾ Über das Cyclodecen-(1)-on-(3) werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

³⁾ Vgl. Helv. **35**, 1614 (1952).

⁴⁾ A. **474**, 138 (1929).

⁵⁾ Helv. **27**, 218 (1944).

⁶⁾ B. **77**, 723, 725 (1944).

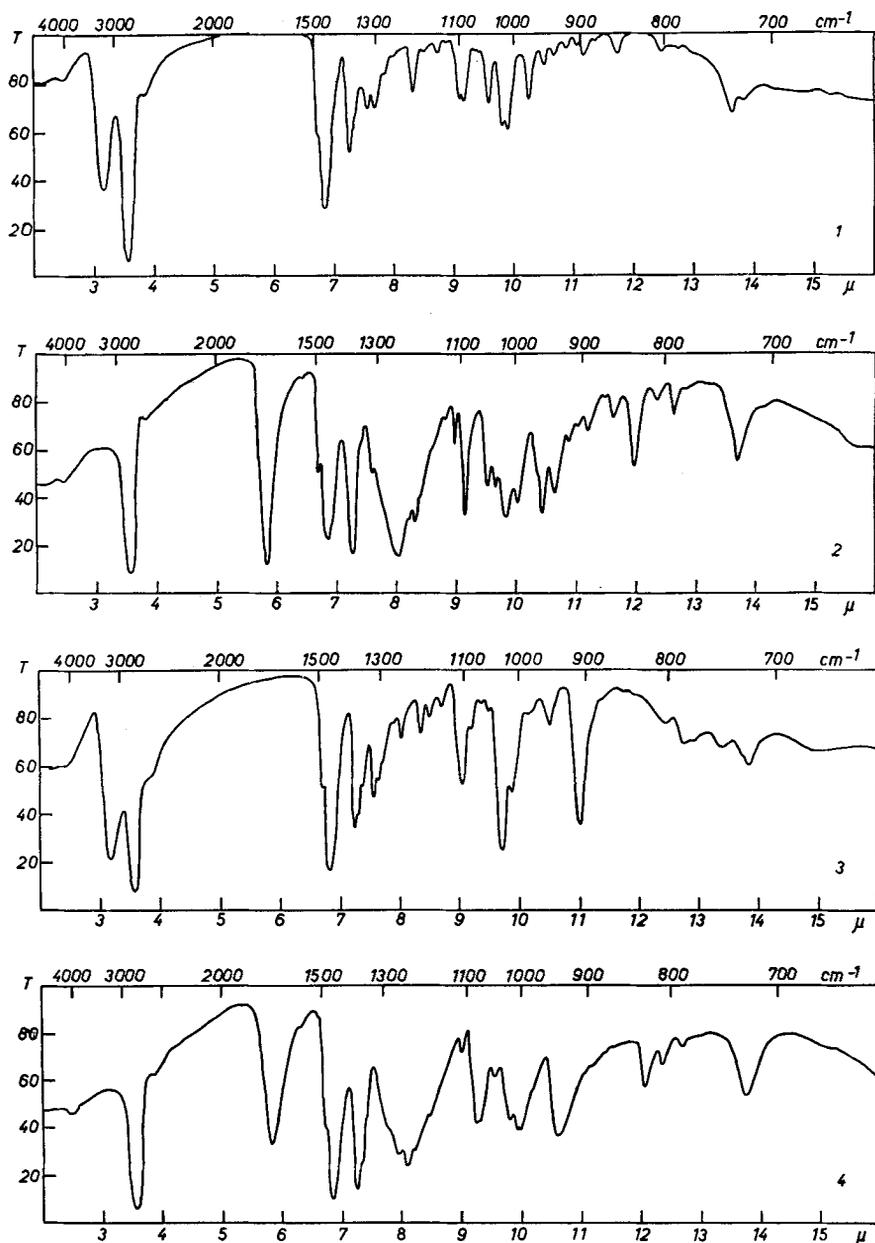


Fig. 1.

Eine genauere Untersuchung der beiden Isomeren, deren IR.-Absorptionsspektren in Fig. 2 (Kurven 5 und 6) wiedergegeben sind, ist im Gange.

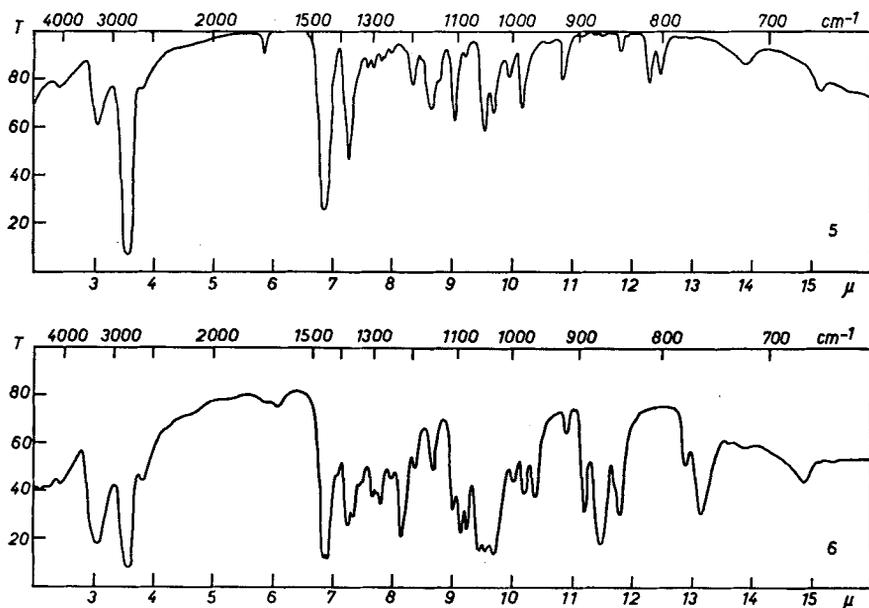


Fig. 2.

Aus dem Reaktionsgemisch, das durch Einwirkung der Perameisensäure auf *trans*-Cyclodecen-(VII) entsteht, liessen sich durch chromatographische Analyse an Aluminiumoxyd folgende Verbindungen abtrennen:

- a) Cyclodecanon (IX),
- b) ein Diol $C_{10}H_{20}O_2$ vom Smp. 152° ,
- c) ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Smp. 63° ,
- d) eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 98° und
- e) eine Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 63° .

b) Das gesättigte Diol $C_{10}H_{20}O_2$ vom Smp. 152° war verschieden sowohl von den beiden Cyclodecandiolen-(1,2) als auch vom Cyclodecandiol-(1,6) vom Smp. 144° . Es erwies sich dagegen als identisch mit dem zweiten, stereoisomeren Cyclodecandiol-(1,6) (X), das zuerst von *Pl. A. Plattner & J. Hultkamp*¹⁾ durch katalytische Reduktion von Cyclodecandion-(1,6) mit *Raney*-Nickel und dann von *R. Criegee*²⁾ durch Reduktion von Cyclodecanol-(1)-on-(6) bereitet worden war. Sowohl die freien Diole als auch ihre Diacetate gaben miteinander keine Smp.-Erniedrigung, und ihre IR.-Absorptionsspektren, die in Fig. 1 (Kurven 3 und 4) dargestellt sind, waren gleich.

c) Der gesättigte Alkohol $C_{10}H_{18}O$ vom Smp. 63° liess sich durch den Vergleich mit einem authentischen Präparat³⁾ mit dem bekannten

¹⁾ *Helv.* **27**, 218 (1944).

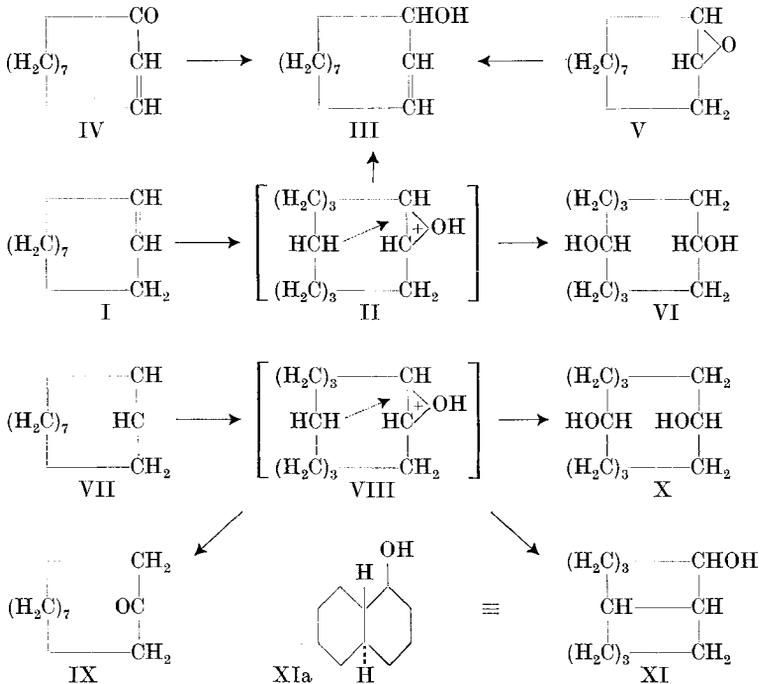
²⁾ *B.* **77**, 723, 725 (1944).

³⁾ *W. Hüchel, A.* **441**, 33 (1925).

trans-Dekalol-(1) (XI) identifizieren. Es handelt sich um das Stereoisomere, dem nach *W. Hückel*¹⁾ wahrscheinlich die Konfiguration XIa zukommt.

d) Die Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 98° ist identisch mit der Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom gleichen Smp., die durch Oxydation von cis-Cyclodecen entstand.

e) Die dritte Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 63° gab mit allen bisher erhaltenen Isomeren eine Smp.-Erniedrigung und wird ebenso wie diese zur Zeit noch genauer untersucht.



Diskussion.

Die Entstehung der bisher aufgeklärten Produkte der Oxydation der Cyclodecene mit Perameisensäure lässt sich unserer Ansicht nach plausibel erklären, wenn man annimmt, dass sich zuerst die instabilen stereoisomeren, ionischen Zwischenprodukte II und VIII bilden²⁾. Bei gewöhnlichen klassischen³⁾ Ringen reagieren analoge

¹⁾ B. 67A, 134 (1934).

²⁾ Durch das Symbol $>\overset{\text{H}}{\text{C}}^{\oplus}\text{C}<$ soll die Gesamtheit aller mesomeren und valenztautomeren Formen, also sowohl das Oxonium-Ion als auch die Carbenium-Ionen dargestellt werden.

³⁾ Über die Bezeichnung des 5-, 6- und 7-Ringes als gewöhnliche klassische Ringe (common classic rings) vgl. *H. C. Brown, R. S. Fletcher & R. B. Johannesen, Am. Soc.* 73, 215 (1951).

Zwischenprodukte direkt mit Ameisensäure, welche dabei die Rolle einer Base (Elektronendonator) spielt, unter Entstehung von 1,2-Diol-Derivaten¹⁾. Die Stereospezifität dieses Vorganges, der ausschliesslich zu trans-1,2-Diolen führt, spricht dafür, dass es sich um eine S_N2 -Reaktion handelt. Wie man aus den Modellbetrachtungen leicht ableiten kann, ist der besondere räumliche Bau der Zwischenprodukte II und VII in der Zehnring-Reihe für eine normale S_N2 -Reaktion ungünstig. Ihre Stabilisierung wird deshalb auf andere Weise erreicht: a) Durch Abspaltung eines Protons an den Kohlenstoffatomen 1 bzw. 3 entstehen die Enol-Form des Cyclodecanons (IX) bzw. das Cyclodecen-(1)-ol-(3) (III).

b) Besonders bemerkenswert ist die Entstehung der Cyclodecandiole-(1, 6). Wir nehmen an, dass in der Cyclodecan-Reihe eine abnormale S_N2 -Reaktion stattfinden kann, indem die Sauerstoff-Base nicht am Kohlenstoffatom 2 des Kations, sondern an dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom 6 angreift. Gleichzeitig wandert ein Wasserstoff mit seinen beiden Valenzelektronen von diesem letzteren zum Kohlenstoffatom 2. Solche neuartige Reaktionen wollen wir transanulare Reaktionen nennen²⁾³⁾⁴⁾. Zum besseren Verständnis der sterischen Verhältnisse sind in Fig. 3 und 4 die Kalotten-Modelle der stereoisomeren Cyclodecene abgebildet. Durch Pfeile sind die Angriffsstellen des Oxydationsmittels (O) und der Base (B) sowie des wandernden Wasserstoffs (H) bezeichnet. Man kann daraus ersehen, dass die sterischen Verhältnisse bei den Cyclodecenen für eine transanulare Reaktion ausserordentlich günstig sind. Es sei besonders hervorgehoben, dass es sich bei der Entstehung von Cyclodecandiol-(1,6) aus den Cyclodecenen um stereospezifische Vorgänge handelt. Aus sterisch verschiedenen Cyclodecenen entstehen sterisch verschiedene Cyclodecandiole-(1,6).

Wenn man die plausible Annahme macht, dass der transanulare Angriff der Sauerstoff-Base (B) am Kohlenstoffatom-6 wie bei normalen S_N2 -Reaktionen unter Konfigurationsumkehrung stattfindet, so würde daraus folgen, dass dem Cyclodecandiol-(1,6) vom Smp. 144° aus cis-Cyclodecen die cis-Konfiguration und dem stereoisomeren Cyclodecandion-(1,6) vom Smp. 151° aus trans-Cyclodecen demnach die trans-Konfiguration zukommt.

1) Vgl. *S. Winstein & R. B. Henderson in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. I, New York, London 1950.*

2) Von trans = hinüber, quer, jenseits und anulus = Ring.

3) Wir danken Herrn Professor *A. C. Cope, M.I.T. Cambridge, Mass.*, für die Mitteilung, dass er eine ähnliche transanulare Reaktion in der Cyclooctan-Reihe beobachtet hat.

4) Zur Erklärung des aussergewöhnlichen Verhaltens verschiedener Ringverbindungen mit einer mittleren Ringgliederzahl (8–13) haben wir früher relativ starke Wechselwirkungen quer über den Ring angenommen, die wir als transanulare Effekte bezeichneten. Vgl. Abstracts of Papers 120th Meeting Am. Chem. Soc. New York, Sept. 3–7, 1951. Wir betrachten die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen transanularen Reaktionen als eine Stütze für die Annahme der Existenz solcher transanularer Effekte.

Es bleibt noch abzuklären, ob die transanulare Oxydation vom beschriebenen Typus bei anderen Ringen beobachtet werden kann¹⁾ und ob auch andere Reaktionen transanular verlaufen können.

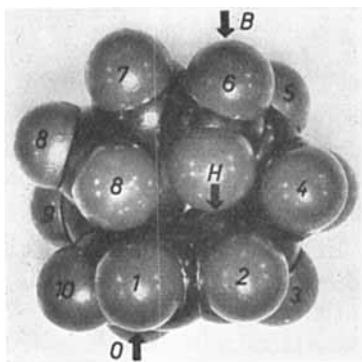


Fig. 3.

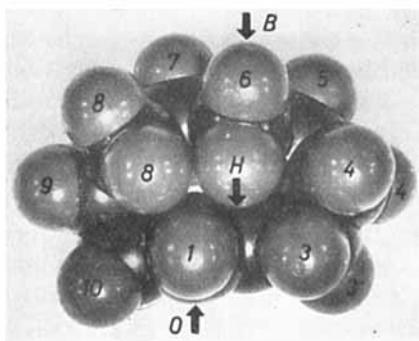


Fig. 4.

c) Die Entstehung von trans-Dekalol-(1) Smp. 63° bei der Oxydation von trans-Cyclodecen mit Perameisensäure bildet eine weitere Stütze für die hier entwickelten Anschauungen. Es handelt sich um eine weitere transanulare Reaktion. Eines der beiden formell möglichen Carbenium-Ionen im Zwischenprodukt VIII scheint quer durch den Ring mit den Kohlenstoffatomen 6 bzw. 7 unter Abspaltung eines Protons zu reagieren. Im Einklang mit einer solchen Annahme steht die Stereochemie des resultierenden trans-Dekalols-(1) (IXa). Wenn der Ringschluss unter Konfigurationsumkehrung am Carbenium-Ion-Kohlenstoff stattfindet, so ist zu erwarten, dass die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffen 1 und 9 des Dekalin-Gerüsts in trans-Stellung stehen.

d) Wir beschäftigen uns zur Zeit mit der Bestimmung der Konstitution und Konfiguration der bisher unaufgeklärten isomeren Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ und werden verschiedenen, mit den transanularen Reaktionen zusammenhängenden Problemen unsere volle Aufmerksamkeit schenken.

Experimenteller Teil²⁾.

Oxydation von cis-Cyclodecen mit Perameisensäure. 3,0 g cis-Cyclodecen wurden mit 40 cm³ Ameisensäure und 5 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd kräftig geschüttelt. Nach einigen Min. erwärmte sich das Reaktionsgemisch von selbst zum Sieden, und der Kohlenwasserstoff ging in Lösung. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der Hauptanteil der Ameisensäure im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand verdünnte man mit 100 cm³ Wasser, worauf mit Petroläther extrahiert wurde. Die mit

¹⁾ Siehe Anm. ³⁾, Seite 2049.

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem Baird-Zweistrahlspektrographen in Nujol unter Aufsicht von Professor Hs. H. Günthard aufgenommen.

Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen Auszüge hinterliessen beim Eindampfen 3,05 g eines gelblichen, beweglichen Öls. Dieses wurde 1 Std. mit 1 g Kaliumhydroxyd in 50 cm³ 50-proz. Methanol am Rückfluss verseift. Das Methanol dampfte man ein und verdünnte den Rückstand mit Wasser. Durch Extrahieren mit Methylenchlorid liessen sich daraus 2,54 g eines dickflüssigen Öls erhalten, welches an 80 g Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) chromatographiert wurde. Es wurden dabei Fraktionen von je 80 cm³ aufgefangen.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat, mg	
1-3	Petroläther	242	ölig
4-8	Petroläther-Benzol 25:1 bis 9:1	10	ölig
9-11	Petroläther-Benzol 1:1	240	krist.
12-16	Benzol	386	ölig
17-22	Benzol-Äther 1:1	930	krist.
23	Äther-Aceton 1:1	178	krist.

Aus den Petroläther-Benzol-Eluaten (9—11) wurde die Verbindung C₁₀H₁₈O₂ vom Smp. 74° erhalten, die Benzol-Äther-Eluate (17—21) lieferten die Verbindung C₁₀H₁₈O₂ vom Smp. 98°, aus dem Äther-Aceton-Eluat (23) wurde schliesslich das Cyclodecandiol-(1, 6) vom Smp. 144° isoliert.

Über einen unter milderen Bedingungen durchgeführten Oxydationsversuch siehe unter Cyclodecen-(1)-ol-(3).

Oxydation von trans-Cyclodecen mit Perameisensäure. 3,0 g trans-Cyclodecen wurden unter gleichen Bedingungen wie das cis-Stereoisomere oxydiert. Nach analoger Aufarbeitung erhielt man 2,58 g eines teilweise kristallisierenden dicken Öls. Die chromatographische Trennung an 80 g Aluminiumoxyd (Aktivität II—III) ergab folgende Fraktionen:

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat, mg	
1-2	Petroläther	46	ölig
3-5	Petroläther-Benzol 9:1	253	ölig
6-8	Benzol	392	krist.
9	Benzol	108	ölig
10-12	Benzol	331	krist.
13-16	Äther	779	krist.
17-18	Äther-Aceton 1:1	237	krist.
19	Äther-Aceton 1:1	112	ölig

Die öligen Petroläther-Benzol-Eluate (3—5) gaben ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 165°, welches mit Cyclodecanon-2,4-dinitrophenyl-hydrazon keine Smp.-Erniedrigung gab. Aus den ersten Benzol-Eluaten (6—8) liess sich das trans-Dekalol-(1) vom Smp. 63° isolieren. Die späteren Benzol-Eluate (10—12) lieferten die Verbindung C₁₀H₁₈O₂ vom Smp. 63°. Mit Äther (13—16) kam die isomere Verbindung C₁₀H₁₈O₂ vom Smp. 98° aus der Säule, und schliesslich gaben die Äther-Aceton-Eluate (17—18) das Cyclodecandiol-(1, 6) vom Smp. 152°.

Einzelne isolierte Verbindungen.

trans-Dekalol-(1) Smp. 63° (XIa). Die späteren Benzol-Eluate des Oxydationsproduktes aus trans-Cyclodecen schmolzen nach Sublimation im Hochvakuum bei 61—62° und gaben mit einem authentischen trans-Dekalol-(1) vom Smp. 63° keine Smp.-Erniedrigung. Das IR.-Absorptionsspektrum war mit demjenigen des Vergleichspräparates identisch.

Das aus Methanol umkristallisierte *p*-Nitrobenzoat, das bei 87° schmolz, gab ebenfalls mit einem authentischen Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung.

4,409 mg Subst. gaben 10,907 mg CO₂ und 2,749 mg H₂O
 C₁₇H₂₁O₄N Ber. C 67,31 H 6,98% Gef. C 67,51 H 6,98%

Cyclodecandiol-(1,6) Smp. 144° (VI). Die Äther-Aceton-Eluate des Oxydationsproduktes aus cis-Cyclodecen gaben nach viermaligem Umlösen aus Essigester-Methanol farblose Nadeln vom Smp. 144°, die mit einem Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung zeigten.

3,770 mg; 3,860 mg Subst. gaben 9,609 mg; 9,873 mg CO₂ und 3,921 mg; 4,040 mg H₂O
 C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,57; 69,80 H 11,64; 11,71%

Der Vergleich des IR.-Absorptionsspektrums mit demjenigen des Vergleichspräparates zeigte, dass es sich um das Cyclodecandiol-(1,6) Smp. 144° handelt: Fig. 1, Kurve 1.

Das *Diacetat*, welches aus 12 mg Diol hergestellt wurde, schmolz nach chromatographischer Reinigung an Aluminiumoxyd bei 56–59° und gab mit einem Vergleichspräparat vom Smp. 63° keine Smp.-Erniedrigung. Auch hier waren die IR.-Absorptionsspektren gleich: Fig. 1, Kurve 2.

Zur Charakterisierung des niedriger schmelzenden Cyclodecandiols-(1,6) eignet sich sein *Di-p-nitrobenzoat*: Kristalle aus Essigester-Methanol vom Smp. 176°, keine Smp.-Erniedrigung mit dem Vergleichspräparat.

4,484 mg Subst. gaben 10,086 mg CO₂ und 2,187 mg H₂O
 C₂₄H₂₆O₈N Ber. C 61,27 H 5,57% Gef. C 61,38 H 5,46%

Cyclodecandiol-(1,6) Smp. 152° (X). Die farblosen Prismen, die aus den Äther-Aceton-Eluaten des Oxydationsproduktes vom trans-Cyclodecen durch Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther erhalten wurden, schmolzen bei 152° und gaben mit einem Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung.

3,980 mg Subst. gaben 10,175 mg CO₂ und 4,187 mg H₂O
 C₁₀H₂₀O₂ Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,77 H 11,77%

Das IR.-Absorptionsspektrum, Fig. 1, Kurve 3, war mit demjenigen des Vergleichspräparates identisch.

Das auf übliche Weise hergestellte *Diacetat* schmolz bei 104,5° und zeigte mit dem Vergleichspräparat ebenfalls keine Smp.-Erniedrigung.

Verbindung C₁₀H₁₈O₂ Smp. 98°. Die Benzol-Äther-Eluate des Oxydationsproduktes von cis-Cyclodecen gaben nach dreimaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther feine Nadeln vom Smp. 98°.

3,470 mg; 3,921 mg Subst. gaben 8,968 mg; 10,147 mg CO₂ und 3,346 mg; 3,772 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,54 H 10,66%
 Gef. „ 70,53; 70,62 „ 10,78; 10,76%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 2, Kurve 5.

Dieselbe Verbindung liess sich aus den Äther-Eluaten des Oxydationsproduktes von trans-Cyclodecen erhalten.

Das *Mono-p-nitrobenzoat* schmolz nach 2maligem Umkristallisieren aus Essigester-Feinsprit bei 142°.

4,371 mg Subst. gaben 10,222 mg CO₂ und 2,591 mg H₂O
 C₁₇H₂₁O₅N Ber. C 63,93 H 6,63% Gef. C 63,82 H 6,63%

Verbindung C₁₀H₁₈O₂ Smp. 74°. Die aus den Petroläther-Benzol-Eluaten des Oxydationsproduktes von cis-Cyclodecen erhaltene Verbindung war in allen Lösungsmitteln leicht löslich und konnte zur Analyse nur durch Sublimierung im Hochvakuum gereinigt werden.

3,836 mg Subst. gaben 9,848 mg CO₂ und 3,627 mg H₂O
 C₁₀H₁₈O₂ Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,06 H 10,58%

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 2, Kurve 6.

Das *Mono-p-nitrobenzoat* wurde dreimal aus Methanol umkristallisiert: Smp. 129°.

3,680 mg Subst. gaben 8,631 mg CO₂ und 2,218 mg H₂O
 C₁₇H₂₁O₅N Ber. C 63,93 H 6,63% Gef. C 64,01 H 6,74%

Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ Smp. 63° . Aus den späteren Benzol-Eluaten des Oxydationsproduktes von trans-Cyclodecen liessen sich durch Sublimation im Hochvakuum Nadeln vom Smp. 63° erhalten, die mit isomeren Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ starke Smp.-Erniedrigungen gaben.

3,592 mg Subst. gaben 9,250 mg CO_2 und 3,471 mg H_2O

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,27 H 10,81%

Das *Mono-p-nitrobenzoat*, welches nach Umkristallisieren aus Methanol bei 132° schmolz, gab mit den Mono-p-nitrobenzoaten der Isomeren starke Smp.-Erniedrigungen.

3,650 mg Subst. gaben 8,515 mg CO_2 und 2,114 mg H_2O

$C_{17}H_{21}O_5N$ Ber. C 63,93 H 6,63% Gef. C 63,67 H 6,48%

Cyclodecen-(1)-ol-(3) (III). Zur Isolierung von Cyclodecen-(1)-ol-(3) wurde das cis-Cyclodecen unter milderen Bedingungen oxydiert. 0,75 g cis-Cyclodecen wurden 3 Std. mit einem Gemisch von 0,70 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd, 20 cm³ Ameisensäure und 10 cm³ Methylchlorid auf 40° erwärmt. Die Aufarbeitung und Verseifung ergab 0,64 g eines öligen Oxydationsproduktes, aus dem durch Chromatographie an 20 g Aluminiumoxyd (Aktivität II–III) mit Petroläther-Benzol 1:1 288 mg eines öligen Produktes erhalten wurden. Dieses überführte man auf übliche Weise in sein *p-Nitrobenzoat*, das nach dreimaligem Umlösen aus Essigester bei 152° schmolz.

3,754 mg Subst. gaben 9,250 mg CO_2 und 2,323 mg H_2O

3,638 mg Subst. gaben 0,160 cm³ N_2 (27° , 726 mm)

$C_{17}H_{21}O_4N$ Ber. C 67,31 H 6,98 N 4,62%

Gef. „ 67,24 „ 6,92 „ 4,78%

Das p-Nitrobenzoat gab mit dem p-Nitrobenzoat des durch Reduktion von Cyclodecen-(1)-on-(3) mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. durch Behandlung von trans-1,2-Oxido-cyclodecan mit Aluminiumoxyd erhaltenen Cyclodecen-(1)-ols-(3) keine Smp.-Erniedrigung.

Neben Cyclodecen-(1)-ol-(3) wurden aus den späteren Eluaten des Chromatogramms die gleichen Produkte erhalten wie bei energischerer Oxydation.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Hr. W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Oxydation des cis-Cyclodecens (I) mit Perameisensäure liefert: a) Cyclodecen-(1)-ol-(3) (III); b) Cyclodecandiol-(1,6) vom Smp. 144° (VI); c) und d) zwei bisher unaufgeklärte Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 98° bzw. 74° .

Die gleiche Reaktion mit trans-Cyclodecen (VII) ergab: a) Cyclodecanon (IX); b) Cyclodecandiol-(1,6) (X) vom Smp. 152° ; c) trans-Dekalol-(1) vom Smp. 63° (XIa); d) und e) zwei unaufgeklärte Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$ vom Smp. 98° und 63° , von welchen die erste mit dem Isomeren vom gleichen Smp. identisch ist, das sich bei der Oxydation von cis-Cyclodecen bildet.

Ein Entstehungsmechanismus für die aufgeklärten Oxydationsprodukte wird vorgeschlagen. Es wird dabei angenommen, dass sich die beiden Cyclodecandiole-(1,6) und das trans-Dekalol-(1) aus den Cyclodecenen durch eine transannuläre Reaktion bilden.

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