

Tropfen Wasser wurde der Methylalkohol im Vakuum verdampft. Dann wurde die Lösung angesäuert und kurze Zeit aufgeköcht. Nach dem Abkühlen wurde das auskristallisierte Produkt abgenutscht, mit Wasser gründlich ausgewaschen, getrocknet und aus Essigester umkristallisiert. Das dreimal umkristallisierte Produkt schmolz bei 224—225°. Ausbeute 47 mg. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 205° sublimiert.

3,636 mg Subst. gaben 9,772 mg CO₂ und 3,200 mg H₂O

C₂₃H₃₆O₄ Ber. C 73,36 H 9,64%

Gef. „ 73,34 „ 9,85%

$[\alpha]_D^{24} = +62,8^\circ$ ($c = 1,597$ in Chloroform)

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren W. Manser und W. Ingold ausgeführt.

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

49. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(37. Mitteilung ¹⁾).

Über die Herstellung der Polymethylen-Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Ketonen

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild.

(10. II. 45.)

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die physikalischen Konstanten der Polymethylene stellte sich uns die Aufgabe, einige cyclische Kohlenwasserstoffe (CH₂)_n aus den entsprechenden Ketonen in möglichst reiner Form herzustellen. Dieser Übergang lässt sich sowohl nach *Clemmensen* als auch nach *Wolff-Kishner* in einer Stufe durchführen. Beide Methoden haben sich im allgemeinen gut bewährt und werden präparativ viel verwendet. Die bei diesen Reaktionen gebildeten Kohlenwasserstoffe sind aber gewöhnlich nicht sehr rein. Sie enthalten verschiedene Nebenprodukte, deren Beseitigung erhebliche Schwierigkeiten bereiten kann, wenn eine Reinigung der reduzierten Verbindungen durch mehrfaches Umkristallisieren nicht in Frage kommt.

Diese Gründe veranlassten uns, einen anderen Weg für die Umwandlung der cyclischen Ketone in die Polymethylene zu wählen. Wir reduzierten die Ketone zu den entsprechenden Alkoholen, führten diese in die Jodide und letztere durch katalytische Reduktion in die Kohlenwasserstoffe über. Die Reduktion der reinen Ketone zu den Alkoholen geht in Feinsprit mit *Raney-Nickel* bei geringem Wasserstoffdruck und Zimmertemperatur glatt vor sich. Die vielgliedrigen Ringalkohole schmelzen im allgemeinen einige Grade höher als die

¹⁾ 36. Mitt., Helv. 27, 1570 (1944).

entsprechenden Kohlenwasserstoffe. Sie wurden zum Teil noch durch ihre Allophanate und Phenyl-urethane charakterisiert.

Um auch die weiteren Umsetzungen unter möglichst milden Bedingungen durchzuführen, versuchten wir, die p-Toluolsulfosäure-ester einiger Alkohole herzustellen und in diesen den p-Toluolsulfosäure-Rest mit Natriumjodid gegen Jod auszutauschen. Diese Versuche führten jedoch aus zwei Gründen nicht zum Ziele. Einerseits liessen sich die Tosylester mehrerer Ringalkohole nicht krystallisiert erhalten, und anderseits konnte der Austausch gegen Jod nicht glatt durchgeführt werden. Die für die weiteren Umsetzungen benötigten Jodide wurden deshalb mit 72-proz. Jodwasserstoffsäure hergestellt.

Der Ersatz von Halogen in aliphatischen bzw. alicyclischen Halogeniden durch Wasserstoff mit Hilfe von *Raney-Nickel* und Alkali scheint bis jetzt nur sehr selten versucht worden zu sein¹⁾. Die Versuche von *C. Kelber*²⁾, die übrigens mit Nickelkatalysatoren anderer Art durchgeführt wurden, sind im wesentlichen auf eine analytische Verwendung abgestimmt und können nicht ohne weiteres auf präparative Aufgaben übertragen werden, da sehr grosse Katalysatormengen verwendet wurden. Bei unseren ersten Versuchen reduzierten wir die Jodide in äthylalkoholischer Kalilauge. Es wurde dabei stets nur die halbe Menge Wasserstoff verbraucht. Als Reaktionsprodukte entstanden dimere Kohlenwasserstoffe und ungesättigte Monomere, aus Cyclo-hexyl-jodid beispielsweise Dicyclo-hexyl und Cyclo-hexen³⁾. Diesem Umstand kann abgeholfen werden durch Vergrösserung der Katalysatormenge oder durch Verkleinern der Konzentration des Jodides oder des Alkalis. Ohne Alkali-Zusatz wird kein Wasserstoff aufgenommen. An Stelle von Äthanol prüften wir ferner Methanol als Lösungsmittel, da das bei der Reaktion entstehende Kaliumjodid in Methanol besser löslich ist. Bei Verwendung von Äthanol fiel nämlich stets ein Teil dieses Salzes aus und umhüllte den Katalysator, so dass die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kam. Die endgültige Versuchsanordnung war also die folgende. Das Jodid wurde mit Methanol gemischt (die höheren Jodide sind in Methanol schwer löslich, was aber für die Durchführung der Reaktion kein Nachteil ist), dazu wurde *Raney-Nickel* gegeben und unter geringem Wasserstoffdruck geschüttelt. In das Reaktionsgefäss wurde nun laufend langsam 5-proz. methanolische Kalilauge getropft. Die Reduktion ging jeweilen sehr rasch, meistens unter schwacher Selbsterwärmung, vor sich. Die Kohlenwasserstoffe

¹⁾ Vgl. z. B. *V. Prelog*, B. **74**, 1769 (1941). In der Zucker-Reihe ist das von *P. A. Levene* und *J. Compton* (*J. Biol. Chem.* **111**, 325 (1935)) eingeführte Verfahren von *T. Reichstein* und Mitarbeitern häufig mit gutem Erfolg verwendet worden (vgl. z. B. *Helv.* **21**, 251, 263, 914 (1938)).

²⁾ *C. Kelber*, B. **54**, 2255 (1921). Vgl. dazu auch *M. Busch* und *H. Stöve*, B. **49**, 1063 (1916).

³⁾ Über ähnliche Beobachtungen vgl. *M. Busch* und *H. Weber*, *J. pr.* [2] **146**, 1 (1936).

erhielten wir in sehr reiner Form. Bereits die rohen Produkte zeigten stets sehr gute Schmelzpunkte. Für die meisten Anforderungen genügte nachträglich eine einfache Umkrystallisation oder einmalige Destillation.

Über die Resultate der physikalischen Messungen wird später berichtet werden.

Experimenteller Teil¹⁾.

Cyclo-heptan.

Cyclo-heptanol: 20 g frisch destilliertes Cyclo-heptanon wurden mit *Raney*-Nickel aus 10 g Legierung in 100 cm³ Feinsprit bei 54° hydriert. In 14 Stunden wurden 4 Liter Wasserstoff aufgenommen (Ber. für 1 Äquiv. 4,0 Liter H₂, 760 mm, 0°). Nachdem vom Katalysator abfiltriert worden war, wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand bei 14 mm destilliert. Sdp. 83—84°. Ausbeute 19,4 g. Das Cyclo-heptanol schmolz bei +2° und hatte folgende Konstanten:

$$n_D^{20} = 1,4705; \quad d_4^{20} = 0,9554; \quad M_D \text{ Gef. } 33,32 \text{ Ber. } 33,85.$$

Allophanat des Cyclo-heptanols: 500 mg Cyclo-heptanol wurden mit 3 cm³ einer ätherischen 30-proz. Cyansäure-Lösung versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Dann wurde der Äther im Vakuum abgesaugt, der Rückstand zweimal mit je 30 cm³ absolutem Benzol ausgekocht und heiss filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte das Allophanat mit einem Smp. von 180—181° aus. Die Schmelze war jedoch bei 189° noch trübe. Das Präparat wurde deshalb in einem *Soxhlet*-Apparat mit absolutem Benzol nochmals während 3 Stunden extrahiert. Zur Analyse wurde aus Essigester umkrystallisiert. Schmelzpunkt des reinen Allophanates 184°.

3,710 mg Subst. gaben 7,326 mg CO₂ und 2,662 mg H₂O

$$\begin{array}{lcl} \text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2 & \text{Ber. C } 53,98 & \text{H } 8,05\% \\ & \text{Gef. „ } 53,89 & \text{„ } 8,03\% \end{array}$$

Cyclo-heptyl-jodid: 25 g Cyclo-heptanol wurden mit 100 g 72-proz. Jodwasserstoffsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumhydrogencarbonat- und mit Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde im Stickstoffstrom destilliert. Sdp. 14 mm = 92°. Ausbeute 43,44 g.

Cyclo-heptan: 15,91 g Cyclo-heptyl-jodid wurden mit *Raney*-Nickel aus 8 g Legierung in 50 cm³ Methanol unter Wasserstoff geschüttelt. Dazu wurden im Laufe von 1½ Stunden 100 cm³ einer 5-proz. methanolischen Kalilauge getropft. Es wurden 1,59 Liter (korr.) Wasserstoff aufgenommen, was genau einem Mol entspricht. Nun wurde vom Katalysator abfiltriert und die Lösung mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Cyclo-heptan wurde mit tiefsiedendem Petroläther ausgezogen und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei 721 mm destilliert. Die zwischen 116 und 120° siedende Fraktion wurde nochmals mit einer 28 cm langen *Vigreux*-Kolonne fraktioniert. Die Hauptmenge ging bei 114,5—115° über und schmolz bei -12°.

3,940 mg Subst. gaben 12,373 mg CO₂ und 5,072 mg H₂O

$$\begin{array}{lcl} \text{C}_7\text{H}_{14} & \text{Ber. C } 85,63 & \text{H } 14,37\% \\ & \text{Gef. „ } 85,70 & \text{„ } 14,40\% \end{array}$$

Cyclo-octan.

Cyclo-octanol: Cyclo-octanon wurde mit *Raney*-Nickel in Feinsprit hydriert (vgl. Cyclo-heptanol).

Allophanat des Cyclo-octanols: Die Herstellung erfolgte analog wie beim Cyclo-heptanol. Smp. 183,5°.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

3,851 mg Subst. gaben 7,909 mg CO₂ und 2,923 mg H₂O

C ₁₀ H ₁₈ O ₃ N ₂	Ber. C 56,05	H 8,47%
Gef. „	56,05	„ 8,49%

Cyclo-octyl-jodid: Herstellung analog dem Cyclo-heptyl-jodid. Sdp._{11 mm} = 106—107°; d₄²¹ = 1,498.

Cyclo-octan: Die Reduktion des Cyclo-octyl-jodids zu Cyclo-octan erfolgte analog wie oben beim Cyclo-heptan beschrieben. Der Schmelzpunkt des durch Ausfrieren gereinigten Kohlenwasserstoffes betrug 13,5°. Sdp._{24 mm} = 145,5°.

3,993 mg Subst. gaben 12,505 mg CO₂ und 5,106 mg H₂O

C ₈ H ₁₆	Ber. C 85,63	H 14,37%
Gef. „	85,46	„ 14,30%

Cyclo-nonan.

Cyclo-nonanol: Cyclo-nonanon wurde mit *Raney*-Nickel in Feinsprit wie beschrieben hydriert. Sdp._{13 mm} = 112—113°; Smp. + 8°. Cyclo-nonanol besitzt einen muffigen Geruch.

3,652 mg Subst. gaben 10,172 mg CO₂ und 4,183 mg H₂O

C ₉ H ₁₈ O	Ber. C 75,99	H 12,76%
Gef. „	76,01	„ 12,82%

Phenyl-urethan des Cyclo-nonanols: 200 mg Cyclo-nonanol und 200 mg Phenyl-isocyanat wurden kurz auf 100° erwärmt und unter Feuchtigkeitsausschluss 16 Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde nochmals kurz auf 100° erwärmt. In der Kälte erstarrte alles zu einem Brei. Dieser wurde mit absolutem Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Extrakt mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Das dickflüssige Öl wurde dann in tiefsiedendem Petroläther gelöst. Bei -10° krystallisierte das Phenyl-urethan mit einem Schmelzpunkt von 47° aus. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkrystallisiert und bei 0,01 mm getrocknet.

3,625 mg Subst. gaben 9,757 mg CO₂ und 2,866 mg H₂O

C ₁₆ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 73,53	H 8,87%
Gef. „	73,45	„ 8,85%

Beim Eindunsten der Mutterlauge des Analysenpräparates krystallisierte das Phenyl-urethan des Cyclo-nonanols bei Zimmertemperatur mit einem Smp. von 54° aus (Dimorphie).

Allophanat des Cyclo-nonanols: Die Herstellung und Reinigung erfolgte wie vorne beschrieben. Smp. 177°.

3,586 mg Subst. gaben 7,594 mg CO₂ und 2,791 mg H₂O

C ₁₁ H ₂₀ O ₃ N ₂	Ber. C 57,87	H 8,83%
Gef. „	57,80	„ 8,71%

Cyclo-nonyl-jodid: 9,10 g Cyclo-nonanol wurden in der Kälte mit 33 g 70-proz. Jodwasserstoffsäure versetzt und 3 Tage stehen gelassen. Anschliessend wurde noch 40 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wurde mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Stickstoffstrom destilliert. Es wurden 14,15 g farbloses Jodid von folgenden Konstanten gewonnen: Sdp._{0,3 mm} = 81—82°; d₄^{16,2} = 1,486.

Cyclo-nonan: Die Reduktion des Cyclo-nonyl-jodids geschah in der beschriebenen Weise. Smp. +9,7°; Sdp._{14 mm} = 69°; d₄^{15,2} = 0,8534.

3,778 mg Subst. gaben 11,873 mg CO₂ und 4,820 mg H₂O

C ₉ H ₁₈	Ber. C 85,63	H 14,37%
Gef. „	85,76	„ 14,28%

Cyclo-tridecan.

Cyclo-tridecanol: Cyclo-tridecanon wurde mit *Raney*-Nickel in Feinsprit analog wie Cyclo-heptanon hydriert. Cyclo-tridecanol krystallisiert in schönen Nadeln und schmilzt bei 58,5°. Es ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Zur Analyse wurde eine Probe bei 0,02 mm und 55° sublimiert.

3,701 mg Subst. gaben 10,674 mg CO₂ und 4,392 mg H₂O

C ₁₃ H ₂₆ O	Ber. C 78,72	H 13,21%
Gef. „	78,71	„ 13,28%

Cyclo-tridecyl-jodid: 1,60 g Cyclo-tridecanol wurden mit 11 cm³ einer Lösung von 15 cm³ Eisessig und 7,5 cm³ Jodwasserstoffsäure (d = 1,96) 24 Stunden stehen gelassen und dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Eis versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 2,03 g Jodid erhalten.

Cyclo-tridecan: Das rohe Cyclo-tridecyl-jodid wurde direkt mit *Raney*-Nickel und Wasserstoff in Methanol unter Zusatz von Kalilauge analog wie das Cyclo-heptyl-jodid reduziert. Das Cyclo-tridecan schmolz bei 23,5° und siedete bei 128° (20 mm).

3,623 mg Subst. gaben 11,383 mg CO₂ und 4,628 mg H₂O

C ₁₃ H ₂₆	Ber. C 85,63	H 14,37%
Gef. „	85,74	„ 14,29%

Cyclo-tetradecan.

Cyclo-tetradecanol: Cyclo-tetradecanon wurde mit *Raney*-Nickel reduziert. Das reine Cyclo-tetradecanol schmolz nach Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol bei 79,5°.

3,770 mg Subst. gaben 10,920 mg CO₂ und 4,452 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₈ O	Ber. C 79,18	H 13,29%
Gef. „	79,05	„ 13,21%

Cyclo-tetradecan: Cyclo-tetradecyl-jodid wurde wie beim Cyclo-tridecyl-jodid beschrieben hergestellt. Das rohe Jodid wurde analog wie das Cyclo-heptyl-jodid reduziert. Das Cyclo-tetradecan schmolz bei 53,5—54° und siedete bei 131° (11 mm). Zur Analyse wurde aus Methanol krystallisiert.

3,570 mg Subst. gaben 11,193 mg CO₂ und 4,590 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₈	Ber. C 85,63	H 14,37%
Gef. „	85,56	„ 14,39%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den Herren *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

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