

#### 94. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(35. Mitteilung <sup>1)</sup>).

##### Über die Herstellung von Cyclo-undecan aus Benzo-suberan

von Pl. A. Plattner.

(30. III. 44.)

Cyclo-undecan-Derivate sind nach den gebräuchlichen Cyclisierungsmethoden bekanntlich nur schwierig zugänglich. Sowohl nach dem ursprünglichen Verfahren von L. Ruzicka<sup>2)</sup> als auch nach der Methode von K. Ziegler<sup>3)</sup> wird Cyclo-undecanon aus der Dekamethylen-dicarbonssäure bzw. aus deren Dinitril nur in verschwindend kleiner Ausbeute erhalten. Cyclo-undecan ist deshalb der einzige bis jetzt noch unbekannte Kohlenwasserstoff in der Reihe der Polymethylene mit 3—18 Kohlenstoff-Atomen.

Es wurde dieses fehlende Glied jetzt aus Benzo-suberan (II) hergestellt, auf einem Wege, der sich an die bekannte Methode zur Gewinnung von Cyclodecan aus  $\Delta^{9,10}$ -Oktalin, die erstmals von Hückel<sup>4)</sup> und Mitarbeitern durchgeführt wurde, anlehnt. Dabei konnte man sich weitgehend auf die Erfahrungen stützen, die in unserem Institut bei der Herstellung von Cyclodecan aus Dekalin, über die vor kurzem<sup>5)</sup> berichtet wurde, gewonnen worden waren.

Benzo-suberan (II) ist von Borsche und Roth<sup>6)</sup> erstmals aus Benzo-suberon (I) hergestellt worden, dessen Gewinnung durch Cyclisierung von  $\delta$ -Phenyl-valeriansäure auf Kipping und Hunter<sup>7)</sup> zurückgeht. Diese Herstellungsweise des Benzo-suberons (I) konnte durch das Arbeiten in mässiger Verdünnung, wie zu erwarten war, wesentlich verbessert werden<sup>8)</sup>, und auch die Reduktion des Ketons zum Kohlenwasserstoff (II) liess sich nach Clemmensen-Martin<sup>9)</sup> mit ausgezeichneten Ausbeuten durchführen.

<sup>1)</sup> 34. Mitt., Helv. **27**, 220 (1944).

<sup>2)</sup> L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, Helv. **9**, 249 (1926); vgl. auch L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz und M. Stoll, Helv. **9**, 499 (1926).

<sup>3)</sup> K. Ziegler, H. Eberle und H. Ohlinger, A. **504**, 94 (1933); K. Ziegler und T. Aurnhammer, A. **513**, 43 (1934).

<sup>4)</sup> W. Hückel, R. Danneel, A. Schwartz und A. Gercke, A. **474**, 121 (1929); W. Hückel, A. Gercke und A. Gross, B. **66**, 563 (1933).

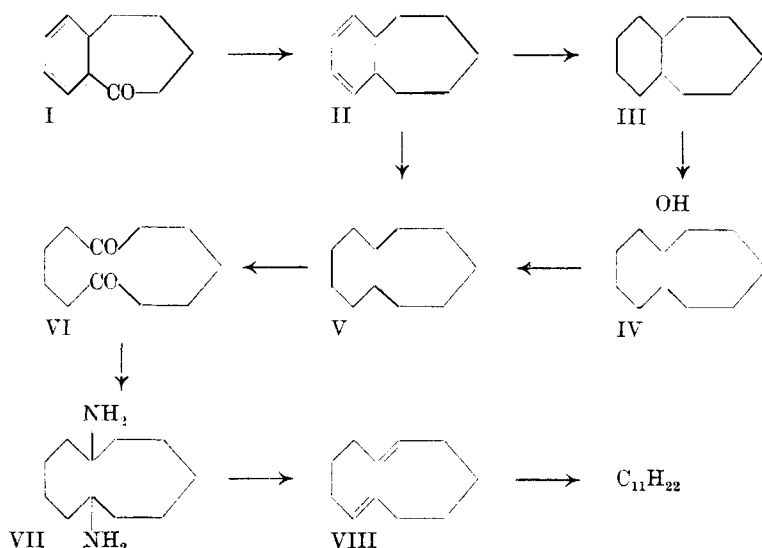
<sup>5)</sup> Pl. A. Plattner und J. Hulstkamp, Helv. **27**, 211, 220 (1944).

<sup>6)</sup> W. Borsche und A. Roth, B. **54**, 174 (1921).

<sup>7)</sup> F. S. Kipping und A. E. Hunter, Soc. **79**, 602 (1901).

<sup>8)</sup> Bearbeitet von R. Schett, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1941.

<sup>9)</sup> E. L. Martin, Am. Soc. **58**, 1438 (1936).



Das vollständig gesättigte Bicyclo-[0,4,5]-undecan (III) wurde aus (II) durch katalytische Hydrierung mit Platindioxyd bzw. Raney-Nickel erhalten. Auf Anwesenheit von cis-trans-isomeren Kohlenwasserstoffen im Hydrierungsprodukt wurde nicht näher untersucht. Dasselbe wurde vielmehr direkt der Einwirkung von Ozon unterworfen, wobei entsprechend den Erfahrungen<sup>1)</sup> beim Dekalin neben dem gesuchten Bicyclo-[0,4,5]-undecanol-(1) (IV) in kleiner Menge bereits das Cyclo-undecandion-(1,6) (VI) als Disemicarbazon isoliert werden konnte<sup>2)3)</sup>. Eine präparativ ergiebigere Herstellungsweise des tert. Alkohols (IV) liess sich durch Einwirkung von Ozon auf Bicyclo-[0,4,5]-undecan (III) in Gegenwart von Mangandioxyd auffinden<sup>4)</sup>. Die Wasserabspaltung aus (IV), sowie die Ozonisierung des Bicyclo-[0,4,5]-undecens-(1,7) (V) zum monocyclischen Diketon bot keine Schwierigkeiten.

Ein etwas einfacherer Weg zum Bicyclo-undecen (V) liess sich durch Hydrierung des Benzo-suberans mit Calcium-hexammin nach Kasansky<sup>5)</sup> verwirklichen. Obwohl nach diesem Verfahren aus Benzo-suberan stets Gemische entstanden, die neben etwa 25 % des gesuchten Bicyclo-[0,4,5]-undecens noch 75 % unverändertes Ausgangsmaterial enthielten, und das Arbeiten mit dem leichtentzündlichen

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner und J. Hulstkamp, Helv. **27**, 211 (1944); vgl. auch J. R. Durand und H. Adkins, Am. Soc. **61**, 429 (1939).

<sup>2)</sup> Bearbeitet von A. Ujfer, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1941.

<sup>3)</sup> Daneben wurde auch die Entstehung eines gesättigten bicyclischen Ketons beobachtet.

<sup>4)</sup> Bearbeitet von K. Schmid, Diplomarbeit E.T.H. Zürich, 1943.

<sup>5)</sup> B. A. Kasansky und N. W. Smirnow, C. **1939**, I, 2758; B. A. Kasansky und N. F. Gluschnew, C. **1939**, II, 2063; **1940**, I, 3389.

Calcium-hexammin nicht sehr bequem ist, wurde doch der grösste Teil des verwendeten Bicyclo-undecens auf diesem Wege hergestellt, da in dieser Weise zwei Reaktionsstufen gespart werden.

Das Cyclo-undecan-1,6-dion (VI) konnte bis jetzt nicht kristallisiert erhalten werden. Es scheint ähnlich wie das Cyclodecan-1,6-dion, wenn auch etwas weniger leicht, innermolekulare Kondensation einzugehen. Dem Homologen der Cyclodecan-Reihe gleicht es auch in mancher anderen Beziehung. So sind beispielsweise sein Disemicarbazon und sein Dioxim ebenfalls äusserst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, und deshalb sehr leicht zu isolieren.

Nach den guten Erfahrungen, die bei der Reduktion des Cyclodecan-dion-dioxims mit Natrium und Amylalkohol gemacht wurden<sup>1)</sup>, haben wir auch das Dioxim des Cyclo-undecan-dions nach dieser Methode reduziert<sup>2)</sup>. Aus dem dabei entstehenden Gemisch von Aminen konnte in etwa 50-proz. Ausbeute ein Diamino-(1,6)-cyclo-undecan (VII) als in Alkohol schwerlösliches Carbaminat abgeschieden werden. Die als Nebenprodukte entstandenen Diamine bilden, ähnlich wie dies früher<sup>1)</sup> in der Cyclodecan-Reihe beobachtet worden war, nur leicht lösliche Carbamate. Diese „Rest“-Amine wurden nicht eingehender untersucht.

Das als Carbaminat abscheidbare Diamino-(1,6)-cyclo-undecan (VII) erwies sich als einheitliche Verbindung. Vermutlich dürfte in Analogie zur Cyclodecan-Reihe das trans-Diamin vorliegen. Die weiteren Umsetzungen dieses Diamins, erschöpfende Methylierung, Abspaltung von Trimethylamin und Wasser und die katalytische Hydrierung des Cyclo-undecadiens (VIII)<sup>3)</sup> zum Cyclo-undecan, verliefen glatt und mit ausgezeichneten Ausbeuten.

Die physikalischen Konstanten des erhaltenen Cyclo-undecans sind im folgenden mit denjenigen des Cyclodecans und des Cyclododecans verglichen.

$C_{10}H_{20}$ : Smp. + 9,5°; Sdp. (15 mm) 81°;  $d_4^{20} = 0,858^4)$

$C_{11}H_{22}$ : Smp. - 7,3°; Sdp. (15 mm) 97°;  $d_4^{20} = 0,859$

$C_{12}H_{24}$ : Smp. + 61°; Sdp. (15 mm) 113°;  $d_4^{20} = 0,860^5)$

Auffällig ist, besonders im Vergleich zum Cyclododecan, der tiefe Schmelzpunkt, der wohl auf die niedrige Symmetrie der Verbindung zurückzuführen ist. Siedepunkt und Dichte fügen sich dagegen gut in die Reihe der bekannten Polymethylene ein.

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner und J. Hulstkamp, *Helv.* **27**, 220 (1944).

<sup>2)</sup> Die Reduktion des Dioxims und die Überführung des Diamino-cyclo-undecans in Cyclo-undecan wurde von Ch. R. Cramer (Diplomarbeit, E.T.H. Zürich, 1943) durchgeführt.

<sup>3)</sup> Im Cyclo-undecadien dürfte ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Lage der Doppelbindungen vorliegen.

<sup>4)</sup> *Helv.* **27**, 230 (1944).

<sup>5)</sup> L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser und H. A. Boekennoogen, *Helv.* **13**, 1158, 1169 (1930).

## Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

### Benzo-suberon (I).

In einem 3 Liter-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührwerk, werden 55 g tech. Aluminiumchlorid und 300 cm<sup>3</sup> über AlCl<sub>3</sub> destillierter Schwefelkohlenstoff vorgelegt. In das kräftig gerührte und schwach siedende Gemisch gibt man während 46 Stunden tropfenweise 38,6 g  $\delta$ -Phenyl-valeriansäurechlorid, gelöst in 1600 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff. Dann wird noch 5 Stunden weiter gerührt und schliesslich der Schwefelkohlenstoff direkt aus dem Kolben abdestilliert. Zum Rückstand gibt man ungefähr 1 kg Eis. Anschliessend wird mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat klar ist. Das Destillat (4,5 Liter) wird mit Kochsalz gesättigt, mit Äther aufgenommen und nach normaler Aufarbeitung im Vakuum destilliert.

Nach einem geringen Vorlauf von 0,6 g erhält man eine konstant bei 138—139° (12 mm) übergehende Fraktion von 27,4 g Benzo-suberon,  $n_D^{13} = 1,5650$ . Ausbeute = 87% der Theorie.

Auch Ansätze mit der doppelten Menge Säurechlorid gaben dieselbe Ausbeute.

### Benzo-suberan (II).

Reduktion des Ketons nach der Methode von Wolff-Kishner ergab Präparate, die nur schwierig gereinigt werden konnten.

In einen 1 Liter-Dreihalskolben mit schnellem Rührwerk, Rückflusskühler und Einleitungsrohr für HCl-Gas werden 80 g frisch amalgamierte Zinkwolle<sup>2)</sup>, 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 100 cm<sup>3</sup> Salzsäure gegeben. Unter energischem Rühren wird auf Siedetemperatur gebracht. Jetzt lässt man 40 g in Toluol gelöstes Benzo-suberon zufließen. Auf diese Weise verhindert man, dass Keton und Toluol einen Film auf der Oberfläche des Zinkamalgams bilden und dadurch die Wasserstoffentwicklung hemmen. Die Temperatur schwankt zwischen 118—120°. Nach 2, 16, 24 und 30 Stunden leitet man jeweils bis zur Sättigung HCl-Gas ein.

Nach 36 Stunden ist alles Zink verbraucht. Nun wird im Scheidetrichter vorerst die Toluol-Schicht abgetrennt und dann der wässrige, stark saure Anteil soweit neutralisiert, dass eben noch kein Zinkhydroxyd ausfällt. Darauf wird mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther- und Toluol-Lösungen werden gewaschen und getrocknet. Die Destillation im Vakuum ergab 34,5 g (95% der Theorie) eines bei ca. 93° siedenden farblosen Destillats von angenehmem, petrolartigem Geruch.

Das auf diese Weise hergestellte Benzo-suberan ist für die weitere Verarbeitung genügend rein. Es zeigt aber bei der schärferen Rektifizierung ein kontinuierliches Siedeintervall von 93—99° (11 mm) und von  $n_D^{14} = 1,545$  bis 1,562 steigende Brechungsindices, was von kleinen Mengen von Verunreinigungen mit zwei Stoffen herrührt. Der eine, wohl ein Alkohol mit hohem Brechungsindex, kann durch Destillation über Kalium weitgehend entfernt werden; der zweite, ein Kohlenwasserstoff, wird durch Ozonisation in Tetrachlorkohlenstoff in saure Produkte übergeführt, während Benzo-suberan unter diesen Bedingungen nicht merklich angegriffen wird. Auf diese Weise gereinigtes Benzo-suberan zeigt:

Sdp. 99,8—100° (13 mm); Smp. -1,5°;  $n_D^{20} = 1,5520$ ;  $d_4^{20} = 0,9702$ ;  
 $C_{11}H_{14}$   $\frac{1}{3}$  M<sub>D</sub> Ber. 47,20 Gef. 48,09  $EM_D = +0,89$

### Hexahydro-benzo-suberan (Bicyclo-[0, 4, 5]-undecan) (III).

Durch Hydrierung mit Platinoxid: 5,02 g Benzo-suberan wurden in 125 cm<sup>3</sup> über Chromsäure destilliertem Eisessig gelöst. Andererseits wurden 360 mg PtO<sub>2</sub> in 10 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>2)</sup> Amalgamierung mit 5-proz. Sublimat-Lösung bei 60—70° während 2—3 Minuten, Auswaschen des Amalgams mit Wasser und 0,1-n. Salzsäure, halbstündiges Stehenlassen in kalter 1-n. HCl.

Eisessig über Nacht vorhydriert. Während der Hydrierung schied sich ein Teil des Hexahydro-Produktes als farbloses Öl aus. Da das Hydrierungsprodukt mit Eisessigdämpfen flüchtig ist, wurde nicht direkt eingedampft, sondern mit fester Soda neutralisiert, dann in Äther aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde einer Destillation im Vakuum unterworfen. Ausbeute 4,9 g (94% der Theorie).

Sdp. 88,5—89° (11 mm);  $n_D^{20} = 1,4845$ ;  $d_4^{20} = 0,9014$

$C_{11}H_{20}$   $M_D$  Ber. 48,60 Gef. 48,40

3,795 mg Subst. gaben 12,081 mg  $CO_2$  und 4,506 mg  $H_2O$

$C_{11}H_{20}$  Ber. C 86,76 H 13,24%  
Gef. „ 86,87 „ 13,29%

Das Produkt hat in verdünntem Zustande einen angenehmen, campherähnlichen Geruch.

Durch Hydrierung mit *Raney*-Nickel: 5,0 g Benzo-suberan und 0,5 g *Raney*-Nickel wurden in 15 cm<sup>3</sup> Feinsprit 60 Stunden bei 145 Atm. und 180° im Autoklaven hydriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt und vom Nickel abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde über Natrium im Vakuum destilliert. 5,07 g (97% der Theorie);  $n_D^{20} = 1,484$ —1,485. Bei sorgfältiger Fraktionierung zeigten nur die allerletzten Anteile eine schwache Gelbfärbung mit Tetranitromethan.

#### Ozonisation des Bicyclo-[0,4,5]-undecans (III).

5 g Kohlenwasserstoff wurden in 150 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° mit einem ungewaschenen Ozonstrom von 10 Stundenlitern und einem Ozongehalt von ca. 3% 5 Stunden behandelt. Am Einleitungsrohr und an den Gefässwänden schieden sich saure Anteile als klebrige Massen ab.

Das Lösungsmittel wurde nun am Wasserstrahlvakuum abgedampft. Dann wurde mit 2 Teilen Wasser von 60° durch Schütteln während einer Stunde hydrolysiert.

Die milchige Emulsion wurde in Äther aufgenommen, dreimal mit Soda gut ausgeschüttelt und mit Wasser neutral gewaschen. Die sauren Produkte (0,52 g) wurden nicht untersucht. Der neutrale Anteil wurde im Hochvakuum destilliert.

| Frakt. | Sdp.   | Druck   | Gewicht | $n_D^{20}$ | $C(NO_2)_4$ |
|--------|--------|---------|---------|------------|-------------|
| 1      | 60—62° | 0,1 mm  | 1,54 g  | 1,4867     | gelb        |
| 2      | 72—74° | 0,1 mm  | 0,515 g | 1,4994     | „           |
| 3      | 78—83° | 0,2 mm  | 0,85 g  | 1,4995     | „           |
| 4      | 80—85° | 0,16 mm | 0,405 g | 1,4986     | „           |
|        |        | Rückstd | 0,735 g |            |             |

Fraktion 1 ist zum grössten Teil unverändertes Bicyclo-undecan.

Fraktion 3 gab Analysen-Werte, die ungefähr auf Bicyclo-undecanol stimmen.

Die Fraktionen 2, 3 und 4 versetzte man getrennt mit methanolischer Semicarbazid-Lösung und liess bei -10° über Nacht stehen. Es wurden aus allen das gleiche Semicarbazon vom Smp. 204—208° erhalten (225 mg). Dieses konnte aus viel Alkohol umkrystallisiert werden und wies dann einen Schmelzpunkt von 218° auf. Nach der Analyse liegt das Disemicarbazon des Cyclo-undecandions-(1,6) vor.

3,776 mg Subst. gaben 7,316 mg  $CO_2$  und 2,707 mg  $H_2O$

$C_{13}H_{24}O_2N_6$  Ber. C 52,68 H 8,16%  
Gef. „ 52,87 „ 8,02%

Die vereinigten Filtrate der Semicarbazonfällungen wurden in Äther aufgenommen, mit Soda ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers der Destillation im Vakuum (0,1 mm) unterworfen.

|            |             |        |
|------------|-------------|--------|
| Frakt. 1a  | Sdp. 77—78° | 430 mg |
| „ 2a       | 78—79°      | 300 mg |
| Rückst. 3a | kryst.      | 520 mg |

Der Rückstand 3a (520 mg) konnte durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser als weisses Pulver gewonnen werden. Nach der Sublimation zeigte er einen Schmelzpunkt von 154°. Die Analyse stimmte auf das Semicarbazon eines bicyclischen Monoketons.

3,690 mg Subst. gaben 8,720 mg CO<sub>2</sub> und 3,157 mg H<sub>2</sub>O

|                                                 |              |        |          |
|-------------------------------------------------|--------------|--------|----------|
| C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> ON <sub>3</sub> | Ber. C 64,54 | H 9,48 | N 18,82% |
| Gef. „                                          | 64,49        | „ 9,57 | „ 18,78% |

In der Fraktion 1a liegt nach der Analyse schwach verunreinigtes Bicyclo-undecanol vor. Das Präparat ist gegen Tetranitromethan ungesättigt.

Die Analyse von Fraktion 2a gab auf Bicyclo-undecanol gut stimmende Werte.

4,064 mg Subst. gaben 11,674 mg CO<sub>2</sub> und 4,332 mg H<sub>2</sub>O

|                                   |              |          |
|-----------------------------------|--------------|----------|
| C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O | Ber. C 78,51 | H 11,98% |
| Gef. „                            | 78,39        | „ 11,93% |

Das Produkt wurde nach einiger Zeit fest und schmolz dann bei 29—30°.

Dinitro-benzoat<sup>1)</sup>. 30 mg Substanz wurden mit einem Überschuss an reinem Dinitro-benzoylchlorid in absolutem Benzol nach Zugabe von Pyridin eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Das Derivat krystallisierte in kleinen Plättchen vom Smp. 201°.

3,382 mg Subst. gaben 7,384 mg H<sub>2</sub>O und 1,847 mg H<sub>2</sub>O

2,413 mg Subst. gaben 0,172 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (17°, 722 mm)

|                                                               |              |        |         |
|---------------------------------------------------------------|--------------|--------|---------|
| C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> | Ber. C 59,66 | H 6,12 | N 7,73% |
| Gef. „                                                        | 59,58        | „ 6,11 | „ 7,97% |

#### Bicyclo-undecanol-(1) (IV).

125 mg eines einmal aus Petroläther umkrystallisierten Dinitro-benzoats wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 0,5 g KOH in 2 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Man liess 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, wobei alles in Lösung ging. Nun wurde eingengt, mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen, mit Soda und Salzsäure ausgeschüttelt und mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Hexan gelöst und an einer Säule von 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Aus den letzten Hexan-Benzol-Fractionen wurden schöne Nadeln vom Smp. 30—31° erhalten. Das reine Produkt siedet bei 118—120° (13 mm) und zeigt im unterkühlten Zustand  $n_D^{20} = 1,5015$ .

Es wurden demnach erhalten: Ausgangsmaterial ca. 30%, Bicyclo-undecanol ca. 30%, Cyclo-undecandion ca. 3%, Bicyclo-undecanon ca. 7,5%.

Ozonisation in Gegenwart von Braunstein. 10 g Bicyclo-undecan in 150 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff wurden in Gegenwart von 2 g MnO<sub>2</sub> mit einem Sauerstoff-Ozon-Strom von 9½ Stundenliter bei -1° während 6½ Stunden bis zur Blaufärbung der Lösung ozonisiert. Nach 2, 4 und 5 Stunden wurden jedesmal 2 g MnO<sub>2</sub> frisch zugegeben. Nach der Reaktion wurde die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung abgossen, das Lösungsmittel vorsichtig bei 30° verdampft und der Rückstand direkt im Hochvakuum destilliert<sup>2)</sup>. Neben 5,4 g unverändertem Bicyclo-[0,4,5]-undecan wurden 3,0 g rohes Bicyclo-[0,4,5]-undecanol vom Sdp. 75—90° (0,1 mm) erhalten.

<sup>1)</sup> Hergestellt nach T. Reichstein, Helv. 9, 799 (1926).

<sup>2)</sup> Wird am Wasserstrahlvakuum destilliert, so entstehen durch Wasserabspaltung beträchtliche Mengen Bicyclo-[0,4,5]-undecen.

An sauren Produkten war nur sehr wenig entstanden. Cyclo-undecandion, das bicyclische Keton und ungesättigte Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

#### Bicyclo-[0, 4, 5]-undecen (V).

1,45 g rohes Bicyclo-undecanol und 3,0 g entwässertes Zinkchlorid wurden zusammen 1½ Stunden auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen, mit verdünnter HCl ausgeschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung wurde destilliert. Sdp. 90—91° (12 mm); Ausbeute 1,18 g (90% der Theorie). Die Wasserabspaltung lässt sich gut auch mit KHSO<sub>4</sub> durchführen. p-Toluolsulfosäure dagegen ergab geringere Ausbeuten.

$$d_4^{20} = 0,9041; n_D^{20} = 1,4909; M_D \text{ Ber. } 48,13, \text{ Gef. } 48,12$$

4,176 mg Subst. gaben 13,335 mg CO<sub>2</sub> und 4,473 mg H<sub>2</sub>O

$$\begin{array}{ll} C_{11}H_{18} & \text{Ber. C } 87,92 \quad H \text{ } 12,08\% \\ & \text{Gef. } \text{, } 87,14 \quad \text{, } 11,99\% \end{array}$$

#### Herstellung von Cyclo-undecan-1,6-dion (VI) durch Ozonisation von Bicyclo-[0, 4, 5]-undecen-(1, 7).

4,0 g Bicyclo-undecen wurden in 12 cm<sup>3</sup> 50-proz. Eisessig bei -10° bis zum Verschwinden der zu Beginn stets auftretenden weissen Nebel ozonisiert. Dies dauerte bei einem 2-proz. Ozonstrom von 10 Stundenltern ungefähr 2½ Stunden. Dann wurde mit fester Soda neutralisiert, in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und eingedampft. Eine Probe wurde destilliert, wobei fast kein Rückstand verblieb. Sdp. 110—115° (0,1 mm); Ausbeute 4,5 g (90% der Theorie).

3,744 mg Subst. gaben 9,984 mg CO<sub>2</sub> und 3,352 mg H<sub>2</sub>O

$$\begin{array}{ll} C_{11}H_{18}O_2 & \text{Ber. C } 72,49 \quad H \text{ } 9,96\% \\ & \text{Gef. } \text{, } 72,77 \quad \text{, } 10,02\% \end{array}$$

Das Produkt gibt leicht das vorne beschriebene Disemicarbazon vom Smp. 218°

#### Cyclo-undecan-1, 6-dion-dioxim.

4,5 g rohes Cyclo-undecan-1,6-dion wurden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol warm gelöst und tropfenweise mit einer kalt gesättigten Lösung von 3,0 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 6,6 g Natriumacetat in 13,2 g Wasser versetzt. Unter Erwärmung fiel das Dioxim aus, das nach 12-stündigem Stehen bei -3° abgenutscht werden konnte. Die Reinigung geschah am besten durch Auskochen mit absolutem Alkohol, in dem es sehr wenig löslich ist. Smp. 232—234° (Zers.); Ausbeute 5,0 g.

3,828 mg Subst. gaben 8,732 mg CO<sub>2</sub> und 3,238 mg H<sub>2</sub>O

2,918 mg Subst. gaben 0,345 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15°, 722 mm)

$$\begin{array}{ll} C_{11}H_{20}O_2N_2 & \text{Ber. C } 62,23 \quad H \text{ } 9,50 \quad N \text{ } 13,20\% \\ & \text{Gef. } \text{, } 62,25 \quad \text{, } 9,47 \quad \text{, } 13,31\% \end{array}$$

#### Hydrierung von Benzo-suberan zu Bicyclo-[0, 4, 5]-undecen-(1, 7) mit Calcium-hexammin und Ozonisation desselben zum Cyclo-undecan-1, 6-dion-dioxim.

Herstellung von Calcium-hexammin. 20 g *Calcium raspatum* wurden in einem 1-Liter-Rundkolben, der vollständig in einer Eis-Kochsalz-Mischung von -15 bis -20° untertauchte, unter gelegentlichem Durchschütteln des Inhaltes mit einem trockenen Ammoniakstrom von 30—40 Stundenltern behandelt. Die Reaktion geht unter starker Volumenvermehrung des Calciums vor sich und das Hexammin füllt allmählich den ganzen Kolben aus. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet.

Hydrierung<sup>1)</sup>. Die auf  $-20^{\circ}$  gekühlte Lösung von 20 g reinem Benzo-suberan in  $100\text{ cm}^3$  tiefsiedendem Petroläther wurde über das Calcium-hexammin gegossen und bei  $-3^{\circ}$  unter gelegentlichem Schütteln während 10–15 Tagen stehen gelassen. Dabei zerfiel das Hexammin unter kontinuierlicher Abgabe von Ammoniak und Wasserstoff. Daraufhin wurde direkt aus dem Kolben im Vakuum abdestilliert. Zur vollständigen Gewinnung des Reaktionsproduktes muss der Rückstand im Ölbad bis auf etwa  $20^{\circ}$  erhitzt werden. Gute Kühlung der Vorlage in Trockeneis ist dabei zur Vermeidung von Verlusten unerlässlich. Das Hydrierungsprodukt besteht aus ca. 75% unverändertem Benzo-suberan und 25% Bicyclo-undecen.  $n_D^{20}$  (des Gemisches) = 1,520.

Ozonisation. 18,8 g des Hydrierungsproduktes wurden in  $60\text{ cm}^3$  50-proz. Essigsäure wie vorne angegeben, ozonisiert und weiter aufgearbeitet.

Oximierung. Das rohe Ozonisierungsprodukt gab auf Zusatz von methanolischer Hydroxylaminacetat-Lösung sofort das Cyclo-undecan-1,6-dion-dioxim vom Smp.  $234^{\circ}$ . Ausbeute 5,2 g.

Aus den Mutterlaugen des Dioxims konnte das unveränderte Benzosuberan durch Extraktion mit Äther leicht zurückgewonnen werden.

Reduktion des Cyclo-undecandion-dioxims mit Natrium in Amylalkohol.

Es wurde im wesentlichen nach der für Cyclodecan angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> gearbeitet.

In einem  $2\frac{1}{2}$ -Liter-Dreihalskolben, versehen mit Heizkalotte, Rührwerk und leistungsfähigem Kühler wurden 55 g Natrium in haselnussgrossen Stücken mit Kohlendioxyd überschichtet. 8,3 g Cyclo-undecandion-dioxim (Smp.  $233^{\circ}$ ) wurden in 1,2 Liter trockenem Amylalkohol in der Siedehitze gelöst und durch ein weites Rohr, das bis dicht über den Boden des Kolben reichte, innert dreier Minuten auf das Natrium gegossen. Man ersetzte dann das Rohr sofort durch einen zweiten Kühler. Sobald die erste Reaktion etwas nachgelassen hatte, wurde aufgeheizt und der Rührer in Bewegung gesetzt. Schon nach 18 Minuten waren die letzten Natriumkügelchen aufgelöst.

Eine möglichst kurze Reaktionsdauer ist für eine gute Ausbeute an basischen Produkten wesentlich, andernfalls steigt die Bildung von Neutralprodukten stark an.

Zum  $160^{\circ}$  heissen Reaktionsgemisch wurden nun, zuerst tropfenweise, vorsichtig  $150\text{ cm}^3$  Wasser zufließen gelassen. Während  $3\frac{1}{2}$  Stunden langsamen Rührens kühlte sich das Gemisch auf  $50^{\circ}$  ab und trennte sich allmählich in zwei Schichten. Die untere Schicht bestand aus 35-proz. Natronlauge, die nur Spuren Amin aufwies. Die obere, stark alkalische, amylalkoholische Schicht wurde unter Stickstoff viermal mit je  $50\text{ cm}^3$  Wasser ausgewaschen. Aus allen vier Extrakten konnten nur 80 mg Aminhydrochloride isoliert werden. Aus der Amin-Lösung wurde der Amylalkohol über einem guten *Vigreux*-Aufsatz bei  $65^{\circ}$  (80 mm) abdestilliert. Das gesamte Destillat enthielt nur 50 mg Diamin. Der Rückstand, ein Gemisch verschiedener Amine, destillierte im Vakuum von 12 mm zwischen  $110^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ .

Die 7,4 g Destillat wurden nun in  $40\text{ cm}^3$  abs. Äthanol gelöst und bei  $-3^{\circ}$  mit Kohlendioxyd gesättigt. Die Lösung erwärmte sich dabei auf  $50$ – $60^{\circ}$  und das Carbaminat fiel als weisser voluminöser Niederschlag aus. Es wurde auf der Nutsche scharf abgesaugt und mit  $50\text{ cm}^3$  eiskaltem Äthanol nachgewaschen (4,2 g). Das gut ausgewaschene Carbaminat enthielt alles Diamino-(1,6)-cyclo-undecan und war von den leichtlöslichen Carbaminaten bildenden „Rest“-Aminen weitgehend befreit. Das mit  $10\text{ cm}^3$  Äthanol versetzte Carbaminat erhitzte man auf dem Drahtnetz, wobei unter Kohlendioxyd-Entwicklung das freie Diamin innert weniger Minuten in Lösung ging.

Mit 20-proz. absoluter äthanolischer Salzsäure wurde die noch warme Base auf Methylrot neutralisiert, wobei das Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dihydrochlorid in fast reinem Zustande als weisser feinkrystalliner Niederschlag ausfiel. Ausbeute 4,7 g (47%)

<sup>1)</sup> Vgl. B. A. Kasansky und N. F. Glushnew, C. 1939, II, 2063.

<sup>2)</sup> Pl. A. Plattner und J. Hulstkamp, Helv. 27, 224 (1944).



der Theorie). Nach mehrmaligem Auskochen mit der fünffachen Menge an absolutem Alkohol ist das Dihydrochlorid für die weitere Verwendung genügend rein.

Vollständige Reinigung gelingt leicht durch eine zweite Carbinatisierung. Das so erhaltene Diamino-cyclo-undecan-dihydrochlorid scheint ein einheitliches Produkt, wohl das trans-Diamin-dihydrochlorid zu sein.

Aus der restlichen Amin-Lösung wurden in kleineren Mengen Hydrochloride, Pikrate und Diacetyl-Derivate isoliert, die alle von den entsprechenden Derivaten des Diamino-(1,6)-cyclo-undecans verschieden waren, aber bis jetzt nicht identifiziert werden konnten.

Diamino-(1,6)-cyclo-undecan (VII). Das reine Dihydrochlorid wurde in Alkohol mit der berechneten Menge von methanolischem Kaliumhydroxyd umgesetzt, vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und über das Carbinat gereinigt. Die Base konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Sdp. 156—158° (12 mm).

Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dihydrochlorid. Die Verbindung bildet weisse feinblättrige Krystalle, die sich bei 230—260° unter teilweiser Sublimation zersetzen. Sie kann leicht durch Sublimation im Vakuum bei 172—175° (0,03 mm) gereinigt werden. Das Dihydrochlorid ist sehr leicht löslich in Wasser, vollständig unlöslich in absolutem Methanol und Äthanol, sowie in Äther und Aceton.

|                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4,056 mg Subst. gaben 7,622 mg CO <sub>2</sub> und 3,532 mg H <sub>2</sub> O                 |
| 2,918 mg Subst. gaben 0,295 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (22°, 723 mm)                     |
| C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ber. C 51,36 H 10,19 N 10,89% |
| Gef. „ 51,28 „ 9,74 „ 11,13%                                                                 |

Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dipikrat. Die Verbindung wurde aus der Base mit Pikrinsäure in Äthanol oder durch Umsetzung des Hydrochlorides mit Natriumpikrat-Lösung hergestellt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther und lässt sich aus Methanol-Wasser gut umkrystallisieren. Die gelben Krystalle zerfallen unter heftiger Blasenbildung bei 233—235°.

|                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 3,992 mg Subst. gaben 6,306 mg CO <sub>2</sub> und 1,610 mg H <sub>2</sub> O        |
| C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> O <sub>14</sub> N <sub>8</sub> Ber. C 42,99 H 4,71% |
| Gef. „ 43,11 „ 4,51%                                                                |

Diacetyl-diamino-(1,6)-cyclo-undecan. 85 mg Dihydrochlorid wurden mit 40 mg Kaliumhydroxyd (in 2 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst) versetzt. Nach einer Viertelstunde wurde vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltriert und mit einem Überschuss von Acetanhydrid acetyliert. Die Diacetyl-Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Äther. Sie lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren. Die rhombischen weissen Krystalle besitzen den scharfen Smp. 252,3—252,5°.

|                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 3,574 mg gaben 8,793 mg CO <sub>2</sub> und 3,361 mg H <sub>2</sub> O               |
| C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ber. C 67,12 H 10,52% |
| Gef. „ 67,13 „ 10,52%                                                               |

Methylierung<sup>1)</sup> des Diamins. Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclo-undecan-bis-jodmethylat. 3,50 g des reinsten Diamino-(1,6)-cyclo-undecan-dihydrochlorides wurden zur freien Base umgesetzt. In einem 200 cm<sup>3</sup> Rundkolben wurde dann das in 15 cm<sup>3</sup> Methanol gelöste Diamin (2,5 g) dreimal mit je 6,7 g einer Mischung gleicher Gewichtsteile Methyljodid und Methanol methyliert. Nach jeder Methylierungsstufe wurde mit 5,44 cm<sup>3</sup> 5-n. methanolischer Kalilauge versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein konnte die Reaktion gut verfolgt werden. Nach insgesamt fünf Tagen wurde das Salzgemisch abgenutscht und dann in möglichst wenig Wasser heiss gelöst. Die beim Erkalten ausgeschiedenen langen durchsichtigen Krystalle wurden durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Die Ver-

<sup>1)</sup> Vgl. die Vorschrift von W. Hüchel, A. Cereke und A. Gross, B. 66, 563 (1933).

bindung ist sehr leicht löslich in heissem, bedeutend schwerer in kaltem Wasser. In gesättigter Kaliumjodid-Lösung ist sie unlöslich. Zersp. 312—313° (Gasentwicklung). Ausbeute 6,75 g (95% der Theorie).

3,649 mg Subst. gaben 5,158 mg CO<sub>2</sub> und 2,357 mg H<sub>2</sub>O

|                                                               |              |         |
|---------------------------------------------------------------|--------------|---------|
| C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> J <sub>2</sub> | Ber. C 38,94 | H 7,31% |
|                                                               | Gef. „ 38,58 | „ 7,22% |

Thermische Zersetzung der bis-quartären Ammoniumbase.

6,5 g Bis-dimethylamino-(1,6)-cyclo-undecan-bis-jodmethylat wurden in 15 cm<sup>3</sup> heissem Wasser gelöst, mit einer Suspension von 4,25 g Silbersulfat umgesetzt und filtriert. Dann wurde mit 4,25 g Bariumhydroxyd-octohydrat die Base frei gesetzt. Die Lösung wurde noch heiss filtriert und das Bariumsulfat viermal mit Wasser ausgekocht, da es viel Base zurückhält. Die ganze wässrige Lösung dampfte man direkt im Zersetzungskolben (500 cm<sup>3</sup>) im Vakuum bei 30° auf 30 cm<sup>3</sup> ein.

Die thermische Zersetzung wurde ähnlich wie früher<sup>1)</sup> beschrieben durchgeführt. Es war auch hier unbedingt notwendig, die Reaktion im Hochvakuum vorzunehmen. Als Schutz der Hochvakuumpumpe vor Trimethylamin bewährte sich das Anbringen eines Absorptionsturmes, der mit einer Mischung von Calciumchlorid und Phosphor-pentoxyd (3:1) gefüllt war. Das Cyclo-undecadien wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und direkt in der ätherischen Lösung hydriert.

Cyclo-undecan.

Zur ätherischen Lösung wurden 10 cm<sup>3</sup> Feinsprit und 80 mg Platinoxid gegeben. Die Hydrierung verlief bei Zimmertemperatur sehr rasch. Nach der Destillation über Kalium resultierte ein völlig gesättigtes und einheitliches Produkt. Ausbeute 1,477 g.

Smp. -7,3°; Sdp. 91—91,3° (12 mm); 105—105,2° (21 mm). d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8591

4,095 mg Subst. gaben 12,856 mg CO<sub>2</sub> und 5,224 mg H<sub>2</sub>O

|                                 |              |          |
|---------------------------------|--------------|----------|
| C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> | Ber. C 85,63 | H 14,37% |
|                                 | Gef. „ 85,68 | „ 14,28% |

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

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

---

<sup>1)</sup> Pl. A. Plattner und J. Hultkamp, Helv. 27, 229 (1944).