

22. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(33. Mitteilung¹⁾).

Über die Herstellung von Cyclodecandion-(1,6) aus Dekalin

von Pl. A. Plattner und J. Hulstkamp.

(27. XII. 43.)

Cyclodecandion-(1,6) (II) ist erstmals von *W. Hückel* und Mitarbeitern²⁾ durch Ozonisierung von $\Delta^{9,10}$ -Oktalin (I) erhalten worden. Es wurde später von den gleichen Autoren in Cyclodecan³⁾ übergeführt und bildet auch heute noch das bequemste Ausgangsmaterial zur Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs. Da es sich ferner durch intramolekulare Kondensation leicht in Cyclopenteno-cycloheptanon (III) überführen lässt, ist es auch als Ausgangsstoff für die Synthese von Azulenen⁴⁾ von Bedeutung geworden. Da wir für Arbeiten auf den beiden genannten Gebieten etwas grössere Mengen von Cyclodecandion benötigten, haben wir die Herstellungsmöglichkeiten dieser Verbindung eingehender untersucht.

Die Ozonisierung des $\Delta^{9,10}$ -Oktalins (I) verläuft glatt und mit recht guten Ausbeuten. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung des Dions (II) in grösserer Menge liegen in der Beschaffung des Ausgangskohlenwasserstoffs. *Hückel*³⁾ und nachher *Walther*⁵⁾ stellten denselben durch Abspaltung von Wasser aus β -Dekalol her. Das Dehydratisierungsprodukt liess sich jedoch nicht ohne weiteres auf Cyclodecandion verarbeiten. Vielmehr musste das $\Delta^{9,10}$ -Oktalin daraus zuerst als Nitrosochlorid abgetrennt und dann regeneriert werden, eine Reaktion, die in grösseren Ansätzen nur schwierig durchzuführen ist.

Nach *Hückel*⁶⁾ führt auch die Wasserabspaltung aus Cyclopentyl-cyclopentanol zu $\Delta^{9,10}$ -Oktalin. Das trans-Cyclopentyl-cyclopentanol soll dabei ein fast reines $\Delta^{9,10}$ -Oktalin liefern, die cis-Verbindung ein zwar weniger reines Produkt, das aber immerhin noch beträchtliche Mengen von $\Delta^{9,10}$ -Oktalin enthält.

¹⁾ 32. Mitt. Helv. **26**, 1631 (1943).

²⁾ A. **474**, 121 (1929).

³⁾ *W. Hückel, A. Gercke und A. Gross*, B. **66**, 563 (1933).

⁴⁾ *A. St. Pfau und Pl. A. Plattner*, Helv. **19**, 858 (1936); **20**, 224 (1937).

⁵⁾ *W. Walther*, Diss., Techn. Hochschule Karlsruhe, 1939.

⁶⁾ A. **477**, 131 (1930).

Nun stehen diese Feststellungen aber in Widerspruch mit den Resultaten *Wallachs*¹⁾, welcher aus dem Wasserabspaltungsprodukt des Cyclopentyl-cyclopentanol ein farbloses Nitrosochlorid isolierte. Das ein blaues Nitrosochlorid liefernde $\Delta^{9,10}$ -Oktalin war folglich darin nur in untergeordneter Menge enthalten.

Bei einer Nacharbeitung dieser Versuche mit zwei nach verschiedenen Methoden hergestellten Cyclopentyl-cyclopentanol-Präparaten zeigten die beiden resultierenden Kohlenwasserstoff-Gemische kaum Unterschiede in Dichte und Refraktion; ihre Dichte stimmte mit der von *Wallach* angegebenen überein und lag wesentlich tiefer als die Dichte des reinen $\Delta^{9,10}$ -Oktalins²⁾. Im Gegensatz zu *Hückels* Dehydratisierungs-Produkten krystallisierten unsere Kohlenwasserstoff-Gemische im Kohlendioxyd-Aceton-Kältegemisch nicht, und vor allem lieferten sie bei der Ozonisierung nur geringe Ausbeuten an Cyclodecandion. Auch dieser Weg zur Herstellung des $\Delta^{9,10}$ -Oktalins schien also ungeeignet.

Wir wandten uns nun Versuchen zu, das $\Delta^{9,10}$ -Oktalin aus dem billigen Dekalin herzustellen. Am nächstliegenden ist wohl der Gedanke, durch Einführung von Chlor in diesen Kohlenwasserstoff und anschließende Chlorwasserstoff-Abspaltung zum Oktalin zu gelangen. Versuche über die Chlorierung des Dekalins sind in der Literatur schon mehrmals beschrieben worden³⁾4). Das Hauptprodukt der Chlorierung ist dabei das 2-Chlor-dekalin. 9-Chlor-dekalin wurde niemals mit Sicherheit isoliert oder nachgewiesen, aber die Einfachheit dieser Reaktion veranlasste uns, diese Verhältnisse trotzdem kurz zu überprüfen. In der Tat konnte aus dem Chlorierungs-Produkt des Dekalins durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Äthanol und anschließende Ozonisierung und Oximierung etwas Cyclodecandion-dioxim erhalten werden, allerdings nur in so geringer Menge, dass auch diese Reaktion für eine rationelle Herstellung des Cyclodecandions nicht in Betracht kommt.

Im Gegensatz zu Chlor greift Salpetersäure, wie bekannt ist, auch das tertiäre Kohlenstoffatom des Dekalins an. *Nametkin* und Mitarbeiter⁵⁾ stellten so das 9-Nitro-dekalin her, welches sie durch Reduktion und Behandlung der 9-Amino-Verbindung mit salpetriger Säure in Oktalin überführten. Ihre Angaben wurden von uns über-

¹⁾ *O. Wallach*, A. **389**, 178 (1912).

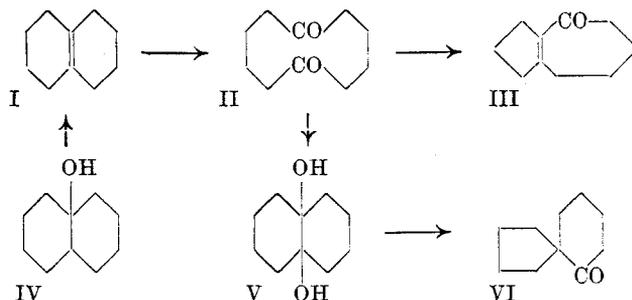
²⁾ *W. Hückel*, *R. Danneel*, *A. Schwartz* und *A. Gercke*, A. **474**, 134 (1929).

³⁾ *H. Leroux*, C. **1904**, II, 1654; *W. Borsche* und *E. Lange*, A. **434**, 219 (1923); *N. D. Zelinsky*, B. **57**, 2062 (1924).

⁴⁾ *E. Gysin*, Helv. **9**, 59 (1926); *P. Ferrero* und *M. Fehlmann*, Helv. **11**, 763 (1928).

⁵⁾ *S. Nametkin* und *O. Madaeff-Ssitscheff*, B. **59**, 370 (1926); *S. Nametkin* und *E. Glagoleff*, B. **62**, 1570 (1929).

prüft und bestätigt, aber die zu erwartenden Ausbeuten an Cyclodecandion sind auch hier noch ziemlich niedrig.



Die Methode, welche wir schliesslich zu einem guten Darstellungsverfahren ausarbeiten konnten, beruht auf einer von *Durland* und *Adkins*¹⁾ beschriebenen Reaktion. Diese liessen auf Lösungen von Dekalin in Tetrachlorkohlenstoff Ozon einwirken und stellten fest, dass dabei u. a. die cis- und trans-9-Dekalole (IV) gebildet wurden. Da diese Dekalole sich leicht mit Zinkchlorid zu einem hochprozentigen, $\Delta^{9,10}$ -Oktalin (I) dehydratisieren lassen, ist hiermit die Möglichkeit einer einfachen Herstellungsweise des Cyclodecandions gegeben.

Die Ausführung der Reaktion wurde von uns gegenüber der Vorschrift der genannten Autoren weitgehend abgeändert, und zwar so, dass unverdünntes technisches Dekalin in einer hohen Reaktionskolonne im Gegenstrom mit Ozon behandelt wurde. Durch Destillation im Vakuum wird aus dem Reaktionsprodukt eine dekalolreiche Fraktion isoliert, welche bei der Behandlung mit Zinkchlorid ein an $\Delta^{9,10}$ -Oktalin reiches Kohlenwasserstoff-Gemisch liefert. Durch Ozonisierung in 40-proz. Essigsäure wird daraus Cyclodecandion erhalten.

Dieses Verfahren lieferte uns 475 g Cyclodecandion aus 2,75 kg Dekalin, entsprechend einer Ausbeute von 14% der Theorie. Als Nebenprodukte entstehen u. a. trans- α -Dekalon und δ -Keto-sebacinsäure.

Die Ozonisierungsapparatur arbeitet wochenlang praktisch ohne Aufsicht, die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes lässt sich bequem mit beliebigen Mengen durchführen, und die anschliessende Ozonisierung des erhaltenen Oktalins, welche in Ansätzen von 40 g ausgeführt werden konnte, verlangt ebenfalls nur einen geringen Arbeitsaufwand. Cyclodecandion-(1,6) ist damit zu einem recht leicht zugänglichen Ausgangsmaterial geworden.

Wir versuchten anschliessend Cyclodecandion-(1,6) zu Cyclodecandiol-(1,6) zu hydrieren, um dann durch Wasserabspaltung zu Cyclodecadien zu gelangen.

¹⁾ *J. R. Durland* und *H. Adkins*, *Am. Soc.* **61**, 429 (1939).

Bei der Hydrierung des Dions mit *Raney*-Nickel als Katalysator unter Druck erhielten wir ein scharf bei 145° schmelzendes Produkt, das ein Gemisch der beiden stereoisomeren Cyclodecandiole ist. Das von uns als α -Verbindung bezeichnete Isomere, welches nur in untergeordneter Menge in dem Gemisch enthalten ist, schmilzt bei 151 bis 153°, das Hauptprodukt, die β -Verbindung, bei 146°.¹⁾ Die beiden Isomeren geben miteinander nur eine schwache Schmelzpunktserniedrigung und zeigen sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Ihre Reindarstellung erfolgte über die krystallisierten Dibenzoate. Zur Charakterisierung wurden auch noch die Di-*p*-nitrobenzoate hergestellt.

Bei der Hydrierung des Cyclodecandions in der angegebenen Weise entsteht neben den Cyclodecandiolen noch ein flüssiges Gemisch von Nebenprodukten. Aus der im Vakuum zwischen 135 und 143° siedenden Fraktion der Hydrierungsprodukte krystallisierte ein bei 89–91° schmelzendes 9,10-Dioxy-dekalin (V) aus. Seine Struktur wurde durch Pinakolin-Umlagerung bewiesen, wobei das Spirocyclopentano-(1)-cyclohexanon-(2) (VI) entsteht, das als Semicarbazon²⁾ isoliert wurde. Dieses 9,10-Dioxy-dekalin bildet ein bei 88° schmelzendes Monohydrat.

Die zwei stereoisomeren 9,10-Dioxy-dekaline sind in der Literatur beschrieben worden. Die *trans*-Verbindung wurde von *Hückel*³⁾ erhalten; sie zeigte erst nach langem Trocknen den scharfen Schmelzpunkt 96° und eine auf C₁₀H₁₈O₂ stimmende Analyse. Die *cis*-Verbindung wurde von *Criegee*⁴⁾ hergestellt. Sie schmilzt bei 89,5° und krystallisiert aus verdünntem Äthanol mit Krystallwasser. Unser Produkt dürfte demnach mit letzterer Verbindung identisch sein.

Die Dehydratisierung des ca. 80% β - und 20% α -Isomeres enthaltenden Cyclodecandiol-Gemisches wurde mit den verschiedensten Mitteln ausgeführt, ohne dass es jedoch gelang, Cyclodecadien zu erhalten. Die Tendenz zur Bildung einer Brücke scheint so gross, dass die verschiedenartigsten bicyclischen Produkte entstehen.

Versuche, das Cyclodecandiol in das Dibromid überzuführen und dieses dann weiter zu verarbeiten, scheiterten ebenfalls. Das bei der Reaktion von Cyclodecandiol mit wässriger Bromwasserstoffsäure erhaltene Produkt dürfte an monocyclischen Verbindungen nur etwa 20% 6-Bromcyclodecanol enthalten haben; der Rest scheint aus bicyclischen Brom-Verbindungen und bicyclischen Alko-

¹⁾ *W. Hückel*, A. **474**, 138 (1929) beschreibt ein Cyclodecandiol vom Smp. 148°, das durch Hydrierung mit Platin in Eisessig erhalten wurde.

²⁾ Vgl. *W. Hückel*, A. **474**, 144 (1929).

³⁾ *W. Hückel* und *H. Naab*, A. **502**, 153 (1933).

⁴⁾ A. **522**, 93 (1936).

holen zu bestehen. Durch katalytische Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat wurde das gesamte Reaktionsprodukt entbromt, wobei eine bei 62° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$ isoliert wurde, welche höchstwahrscheinlich das bisher noch nicht bekannte Cyclodecanol darstellt.

Experimenteller Teil¹⁾.

Ozonisierung des Dekalins und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Der Aufbau der Apparatur zur kontinuierlichen Ozonisierung von Dekalin ist in der Dissertation *J. Hulstkamp*²⁾ abgebildet.

Die Luft wurde in einem grossen, ca. 50 cm hohen Trockenturm mit Calciumchlorid weitgehend getrocknet. Sie durchströmte dann die Ozonisierungsbatterie und trat in die mit *Raschig*-Ringen gefüllte Reaktionskolonne unten ein. Das Dekalin tropfte durch eine Kapillare, welche mit einer 4 Liter fassenden *Mariotte*'schen Vorratsflasche verbunden war, mit konstanter Geschwindigkeit oben in die Reaktionskolonne ein und floss unten durch einen Überlauf, der einen Flüssigkeitsabschluss gegen aussen bildete, in die Vorlage.

Es wurde ausschliesslich ozonisierte Luft verwendet. Die Verwendung von Sauerstoff führte zwar zu einer höheren Ausbeute an Cyclodecandion bezogen auf Dekalin, ist aber beim niedrigen Preise des technischen Dekalins nicht rationell.

Die optimale Strömungsgeschwindigkeit der Luft betrug bei unserer Apparatur ca. 40—50 Liter pro Stunde (entsprechend 25—30 Millimol Ozon). Durch weitere Vergrösserung der Strömungsgeschwindigkeit konnte die pro Zeiteinheit absorbierte Menge Ozon nicht oder kaum mehr gesteigert werden. Hingegen gingen entsprechend grössere Mengen Dekalin durch Verdunstung verloren.

Die Zutropfgeschwindigkeit des Dekalins wurde auf ca. 300 cm³ täglich eingestellt. Jeweils nach Durchfluss von etwa 4 Liter Dekalin wurden die in der Vorlage angesammelten Reaktionsprodukte aufgearbeitet. Sie bilden zwei Schichten, eine leichtflüssige, welche nur schwach gefärbt ist, und eine sehr dunkle schwerflüssige. Letztere macht ca. 5% der Gesamtmenge aus.

Die leichtflüssige Schicht des Reaktionsproduktes enthält fast alles unangegriffene Dekalin, die Hauptmenge des entstandenen Dekalols und Dekalons und nur wenig sauer reagierender Produkte und Harze. Durch Destillation im Wasserstrahlvakuum ohne Fraktionieraufsatz wurde das Dekalin abdestilliert, bis das Thermometer im Dampf ca. 83° zeigte; dann wurde die Vorlage gewechselt und weiter destilliert, bis die von Gasentwicklung begleitete Zersetzung des Rückstandes sehr heftig wurde (Sdp. ca. 135 bis 137°). Die erhaltene Fraktion stellt ein rohes Gemisch der beiden stereoisomeren 9-Dekalole dar, das hauptsächlich mit Dekalin und trans- α -Dekalon verunreinigt ist. Explosionen bei der Destillation infolge eines eventuellen Gehaltes an Ozoniden wurden von uns nie beobachtet. Das abdestillierte Dekalin wurde wieder mit Ozon in Reaktion gebracht.

Die schwerflüssige Schicht des Reaktionsproduktes wurde ebenfalls bis zur beginnenden Zersetzung, welche schon bei einer Dampftemperatur von 121—124° eintritt, abdestilliert. Das erhaltene Rohdekalol ist viel weniger rein als das aus der leichtflüssigen Schicht erhaltene; es kann aber mit diesem zusammen weiter verarbeitet werden.

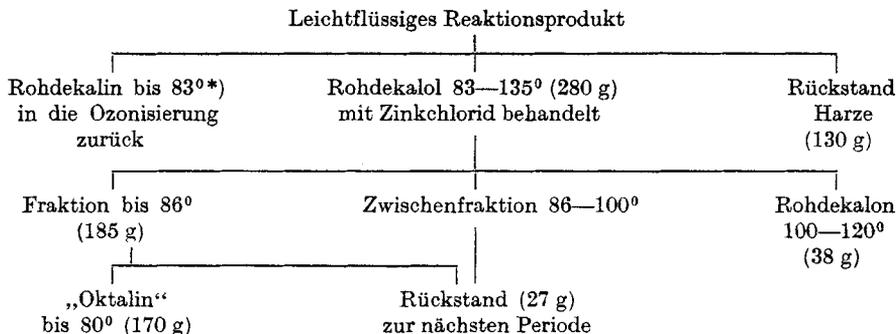
Das rohe Dekalol wurde mit einem Drittel seines Gewichtes an Zinkchlorid allmählich auf 140° erhitzt und unter wiederholtem Umschütteln zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten, wobei die sich bildende konzentrierte Zinkchlorid-Lösung schwach sauer war. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Abkühlen von der schwerflüssigen Zink-

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

²⁾ *J. Hulstkamp*, Zur Chemie des Kohlenstoffzehnrings. Diss. E. T. H. Zürich 1943.

chlorid-Schicht dekantiert und letztere, zur Gewinnung der letzten Reste von Kohlenwasserstoff, noch mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde in etwas Benzin aufgenommen, die Benzinlösung mit der Hauptmenge vereinigt und durch zweimalige Destillation im Vakuum (12 mm) auf ein bis 80° siedendes, praktisch dekalonfreies Oktalin verarbeitet. Das im rohen Dekalol enthaltene Dekalon wurde vom Zinkchlorid, abgesehen von einiger Verharzung, nicht angegriffen, und als hochprozentiges Produkt in einer zwischen 100 und 120° siedenden Fraktion gewonnen. Die Zwischenfraktion 80—100° wurde immer mit dem rohen Wasserabspaltungsprodukt der nächsten Periode vereinigt.

Aufarbeitungsschema mit den Durchschnittsmengen einer Arbeitsperiode: 4 Liter Dekalin.



*) Siedepunkte bei 12 mm.

Das aus dem leichtflüssigen Reaktionsprodukt gewonnene rohe „Oktalin“ zeigte eine $n_D^{16} = 1,4962$ bis $1,4976$ und enthielt ca. 20% Dekalin. Die Brechung änderte sich im Laufe der Zeit kaum, und die Produkte waren monatelang haltbar, ohne dass die Ausbeute an daraus erhaltenem Cyclodecandion beeinträchtigt wurde.

Versuche, das Gemisch der 9-Dekalole weiter zu reinigen, um dadurch ein reineres $\Delta^{9,10}$ -Oktalin für die Herstellung des Cyclodecandions zur Verfügung zu haben, zeigten, dass die Endausbeute an letzterem Produkt dadurch nicht gesteigert wird.

Ozonisierung des rohen Oktalins.

Als Ergebnis einer Reihe von Vorversuchen wurden folgende, eine optimale Ausbeute gewährleistenden Bedingungen eingehalten.

Die Ozonisierung wurde in Portionen von 40 g vorgenommen. Im Gegensatz zu *Hückel's* Angaben wurde festgestellt, dass auch bei so grossen Portionen die Ausbeute mindestens ebenso gut ist wie bei kleineren. Das Reaktionsgefäss — ein zylindrisches Präparateglas von etwa 200 cm³ Inhalt — wurde mit Eis und Eiswasser in einem ca. 1,5 Liter fassenden *Dewar*-Gefäss gekühlt. Die Kühlung verhindert, dass grosse Mengen des ziemlich flüchtigen Oktalins durch Verdunstung verloren gehen. Ausserdem wurde hier immer mit Sauerstoff gearbeitet.

Das Oktalin wurde in einem Gemisch von Essigsäure und Wasser suspendiert. *Hückel* verwendete eine ziemlich konzentrierte Essigsäure, die den Nachteil hat, merkliche Mengen des gebildeten Cyclodecandions aufzulösen. Die besten Resultate erhielten wir mit 40-proz. Essigsäure, die mit dem Oktalin eben noch genügend mischbar zu sein scheint, um eine glatte Reaktion zu ermöglichen. Bei weiterer Verdünnung der Essigsäure nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Die 40-proz. Essigsäure löst bei 0° nur Spuren Cyclodecandion auf, dagegen zeigt sie ein gutes Lösungsvermögen für die entstehenden klebrigen Nebenprodukte. Von dieser 40-proz. Essigsäure wurden auf 40 g Oktalin 100 cm³ verwendet.

Die Ozonabsorption bleibt zu Beginn der Ozonisierung fast konstant, um dann ziemlich schnell abzusinken. Jetzt haben sich im Reaktionsgemisch Krystalle von Cyclodecandion abgeschieden, welche unangegriffenes Oktalin einschliessen, und die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzen.

Diese Bildung grosser zusammenhängender Krystallmassen des Cyclodecandions, welche die Zirkulation des Reaktionsgemisches beeinträchtigen und auch zu Verstopfungen des Einleitungsrohres führen können, liess sich in einfacher Weise vermeiden, indem das Oktalin nicht in reiner 40-proz. Essigsäure, sondern in der Mutterlauge des vorherigen Ansatzes ozonisiert wurde. Diese ist infolge ihres Gehaltes an Nebenprodukten ziemlich dickflüssig; in ihr wird das Oktalin vom durchperhenden Ozon zu feinen Tröpfchen emulgiert, die jedes für sich erstarren, und auf der Nutsche abgesaugt ein vollkommen trockenes, nicht klebriges Produkt liefern, welches den höchsten Schmelzpunkt aller erhaltenen Rohprodukte besitzt (95°). Die Ausbeute ist ebenso hoch oder sogar etwas höher als bei Verwendung reiner 40-proz. Essigsäure.

Die aus 40 g Oktalin erhaltenen Ausbeuten an Cyclodecandion waren im Gegensatz zu *Hückel's* Angaben ziemlich konstant, sie schwankten nur um einzelne Gramme.

Das erhaltene rohe Cyclodecandion wurde zuerst durch Umkrystallisieren aus der halben Gewichtsmenge Aceton gereinigt. Das Produkt wurde dann noch einmal aus etwa der gleichen Gewichtsmenge Äthanol umkrystallisiert, wonach es fast scharf bei 100° schmolz. Die Ausbeute betrug etwa 22 g reines Cyclodecandion aus 40 g „Oktalin“.

Hydrierung des Cyclodecandions mit *Raney-Nickel*.

6 g Cyclodecandion wurden in 40 cm³ Feinsprit mit *Raney-Nickel* aus 15 g Legierung im Rotierautoklaven 8 Stunden unter 50 Atm. Wasserstoffdruck auf 90° erhitzt. Wegen der Empfindlichkeit des Cyclodecandions gegen Alkali war der Katalysator wiederholt mit heissem Wasser und schliesslich mit sehr verdünnter Essigsäure bis zur bleibenden schwach sauren Reaktion der Waschflüssigkeit ausgewaschen worden. Aus der vom Nickel abfiltrierten Reaktionslösung wurde der Feinsprit über eine Kolonne abdestilliert. Der Rückstand krystallisierte beim Versetzen mit 50 cm³ Äther. Nach Stehen über Nacht im Kühlraum wurde abfiltriert; die Krystalle wogen 3,5 g und schmolzen bei 140°. Sie wurden aus Aceton bis zum konstanten Smp. von 145° umgelöst.

4,139 mg Subst. gaben 10,59 mg CO₂ und 4,34 mg H₂O
 $C_{10}H_{20}O_2$ Ber. C 69,72 H 11,70%
 Gef. „ 69,82 „ 11,73%

Die Substanz stellt ein Gemisch der Cyclodecandiole dar. Mit diesem wurden die im theoretischen Teil erwähnten Dehydratisierungsversuche ausgeführt.

Die Mutterlauen mehrerer Hydrierungsversuche wurden zusammen eingedampft und im Vakuum fraktioniert. Die unter 135° (12 mm) siedenden Fraktionen, die wohl vorwiegend aus Verbindungen mit nur einer Hydroxylgruppe bestehen, wurden nicht näher untersucht.

Aus einer Fraktion vom Sdp. 135—143° (12 mm) krystallisierte eine Substanz aus, die nach zweimaliger Umkrystallisation aus Benzin bei 89—91° konstant schmolz. Es dürfte das *cis*-9, 10-Dioxy-dekalin vorliegen.

3,490 mg Subst. gaben 9,004 mg CO₂ und 3,314 mg H₂O
 $C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,54 H 10,66%
 Gef. „ 70,41 „ 10,62%

Beim Liegen an der Luft nimmt die Substanz Wasser auf. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Äthanol wurde ein Monohydrat vom Smp. 88° erhalten.

3,615 mg Subst. gaben 8,471 mg CO₂ und 3,471 mg H₂O
 $C_{10}H_{20}O_3$ Ber. C 63,79 H 10,71%
 Gef. „ 63,95 „ 10,74%

0,3 g der wasserfreien Verbindung wurden bei -10° in 6 g konz. Schwefelsäure gelöst und bei Zimmertemperatur 3 Stunden stehen gelassen; dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert und der Ätherextrakt mit einer Lösung von Semicarbazid versetzt. Das Semicarbazon des entstandenen Spirocyclopentano-(1)-cyclohexanons-(2) wurde aus Äthanol, in dem es sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. Ausbeute 0,25 g. Smp. $190-193^{\circ}$ (unter Zersetzung).

Aus einer höher siedenden Fraktion, die teilweise krystallisierte, wurde durch Umkrystallisieren aus Äthanol 0,6 g einer bei $151-153^{\circ}$ schmelzenden Substanz erhalten. Es liegt das α -Cyclodecandiol-(1, 6) vor.

3,680 mg Subst. gaben 9,412 mg CO_2 und 3,840 mg H_2O
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Ber. C 69,72 H 11,70%
 Gef. ,, 69,80 ,, 11,68%

Dibenzoat des α -Cyclodecandiols. 100 mg α -Cyclodecandiol wurden mit 400 mg Benzoylchlorid und 1 g Pyridin 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Das in Äther wenig lösliche Dibenzoat des α -Cyclodecandiols wurde durch Fällen der heiss gesättigten Lösung in Benzol mit Benzin gereinigt. Ausbeute 200 mg. Schmelzpunkt der reinen Verbindung 168° .

3,556 mg Subst. gaben 9,881 mg CO_2 und 2,394 mg H_2O
 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ Ber. C 75,76 H 7,42%
 Gef. ,, 75,83 ,, 7,53%

Durch Verseifen mit 10-proz. alkohol. Kalilauge wurde das α -Cyclodecandiol vom Smp. $151-153^{\circ}$ zurückerhalten. Das Di-p-nitrobenzoat ist in den meisten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich und lässt sich nur schwierig reinigen. Smp. 264° .

Dibenzoat des β -Cyclodecandiols. 1 g des Cyclodecandiol-Gemisches vom Smp. 145° wurde mit 4 g Benzoylchlorid und 6 g Pyridin 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde neben dem in Äther schwer löslichen α -Dibenzoat ein Isomeres erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin bzw. verdünntem Alkohol bei 77° schmolz.

3,782 mg Subst. gaben 10,491 mg CO_2 und 2,486 mg H_2O
 $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ Ber. C 75,76 H 7,42%
 Gef. ,, 75,70 ,, 7,36%

Verseifung mit 10-proz. äthanolischer Kalilauge gab reines β -Cyclodecandiol-(1, 6) vom Smp. 146° . Das Di-p-nitrobenzoat schmilzt bei 181° .

Cyclodecanol aus Cyclodecandiol.

2 g Cyclodecandiol-Gemisch wurden in 20 cm³ 60-proz. wässriger Bromwasserstoffsäure durch Umschütteln bei Zimmertemperatur gelöst und die Lösung 48 Stunden bei -3° stehen gelassen.

Das nach der Destillation erhaltene Produkt scheint der Analyse nach bicyclische Verbindungen neben 6-Brom-cyclodecanol-(1) zu enthalten. 3,6 des erhaltenen Gemisches wurden mit 0,2 g Palladium auf 10 g Calciumcarbonat in 100 cm³ Feinsprit, enthaltend 2 g Kaliumhydroxyd, hydriert. Der Wasserstoff wurde äusserst langsam aufgenommen. Bei der Aufarbeitung konnte in geringer Menge eine gut krystallisierende Verbindung erhalten werden, die bei 62° schmolz und auf Cyclodecanol stimmende Analysenwerte gab.

1,996 mg Subst. gaben 5,616 mg CO_2 und 2,309 mg H_2O
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. C 76,86 H 12,90%
 Gef. ,, 76,78 ,, 12,94%

Andere Methoden zur Herstellung von Cyclodecandion.

a) Aus Cyclopentyl-cyclopentanol.

I. 16 g Cyclopentyl-cyclopentanol, aus Cyclopentyl-cyclopentanon durch Reduktion mit Natrium und Äthanol dargestellt und deshalb nach *Hüchel* grösstenteils aus der trans-Verbindung bestehend, und 38 g frisch geschmolzenes und gepulvertes Zinkchlorid wurden im Ölbad eine Stunde auf 150° erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit etwas Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Durch Destillation an einer *Widmer*-Kolonne wurden 10 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 189—195° erhalten. Die Hauptfraktion zeigte die Konstanten $d_4^{20} = 0,907$; $n_D^{20} = 1,4936$.

6 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 16 g 50-proz. Essigsäure mit ca. 13 Millimol Ozon pro Stunde während 5 Stunden unter Eiskühlung ozonisiert. Ausbeute 2 g direkt auskrystallisiertes Cyclodecandion vom Smp. 95°. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,4 g Cyclodecandion erhalten.

II. 22 g Cyclopentyl-cyclopentanol, aus dem Keton durch Druckhydrierung mit *Raney*-Nickel als Katalysator hergestellt, und 45 g frisch geschmolzenes und gepulvertes Zinkchlorid wurden im Ölbad eine Stunde auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert und der Kohlenwasserstoff im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 15 g. Die Mittelfraktion vom Sdp. 81—83° (12 mm) zeigte $d_4^{20} = 0,907$, $n_D^{20} = 1,4933$.

9,4 g dieses Kohlenwasserstoffs wurden in 24 g 50-proz. Essigsäure mit ca. 18 Millimol Ozon pro Stunde während 5 Stunden unter Eiskühlung ozonisiert. Ausbeute 2,1 g Cyclodecandion. Smp. ca. 90°.

b) Aus Dekalin durch Chlorierung.

43 g Dekalin wurden auf dem Wasserbade chloriert, bis das Gewicht des Reaktionsgemisches um 10 g zugenommen hatte.

Die Fraktion vom Sdp. 95—120° (12 mm) (21 g) wurde mit einer Lösung von 7 g Kaliumhydroxyd in Äthanol 11 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die durch Destillation abgetrennte Oktalin-Fraktion [Sdp. bis 100° (12 mm)] wurde ozonisiert und das nicht krystallisierende Ozonisierungsprodukt oximiert, wobei 0,07 g Cyclodecandion-dioxim gewonnen wurden.

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

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