

letzteren Falles eine sehr kurze Reduktionsdauer; nicht besonders war jedoch hervorgehoben worden, daß während derselben kräftig umgeschüttelt werden soll, 1—2 Minuten. Wird dies unterlassen, so können Unterwerte auftreten, indem beim Ansäuern des Reduktionsgemisches mit Essigsäure Quecksilber als Acetat in Lösung geht, welches wohl mit Jodion, hingegen nicht mit Jod reagiert. Es erhellte daraus, daß die Reduktion als Zwischenstufe das Mercurooxyd durchläuft. Gewinnt dieses Zeit sich abzusetzen, so geraten wohl einzelne Partien außer Berührung mit der Formaldehydlösung und bleiben unverändert, während bei inniger Berührung mit dem Reduktionsmittel bzw. bei lebhaftem Schütteln rasch vollständige Reduktion erfolgt.

458. N. Zelinsky: Über Cyclononanon und Cyclononan.

[Aus dem Laboratorium
für Organische und Analytische Chemie der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Juli 1907.)

In der Voraussetzung, daß die höher siedenden Produkte der trocknen Destillation von Sebacinsäure möglicherweise ein Ringketon mit neun Kohlenstoffatomen enthalten, habe ich vor einigen Jahren 1 kg Sebacinsäure der trocknen Destillation mit überschüssigem, frisch gelöschem Kalk (3 Teile) in kleinen Portionen unterworfen; die dabei erhaltenen Resultate sind bereits kurz mitgeteilt¹⁾. Die sehr geringen Ausbeuten an Cyclononanon verhinderten zu sehr das Studium dieser Substanz, indem sie die Verarbeitung größerer Mengen des Ausgangsmaterials erforderten. Jedoch in Anbetracht des nicht geringen Interesses, welches in theoretischer Hinsicht das Nonamethylen und seine Derivate darbieten, unternahm ich unlängst aufs neue die trockne Destillation der Sebacinsäure.

Bekanntlich hat sich Calvi²⁾ schon vor vielen Jahren mit der trocknen Destillation des Calciumsalzes der Sebacinsäure beschäftigt, konnte aber kein bestimmtes Produkt isolieren. Später hat Petersen³⁾ unter den Produkten der trocknen Destillation des sebacinsauren Calciums Propionaldehyd, Önanthol, geringe Mengen Benzol und einen festen Kohlenwasserstoff — Sebacin —, dessen Formel wahrscheinlich $C_{20}H_{38}$ ist, gefunden. Ferner haben Dale und Schor-

¹⁾ Journ. der Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 847 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **91**, 110.

³⁾ Ann. d. Chem. **103**, 184.

lemmer¹⁾), von Sebacinsäure ausgehend, ein dem rohen Suberon ähnliches Destillat erhalten, welches in der Hauptmasse aus Heptan bestand und nur sehr geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs mit dem Schmp. 41—42° und der Siedetemperatur 283—285°, dem sie die Formel $C_{16}H_{32}$ beilegen, enthielt.

Im ganzen habe ich 2 kg Sebacinsäure (ein von Kahlbaum bezogenes Präparat) verarbeitet. Das gesamte Produkt der trocknen Destillation wurde mit Kalilauge bearbeitet und mit Wasserdampf destilliert. Je 1000 g Sebacinsäure lieferten nach der Destillation mit Wasserdampf 125 g Substanz, wovon alles, was bei der Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck vor 200° überging, nicht näher untersucht worden ist. Der oberhalb 200° siedende, verhältnismäßig kleinere Anteil wurde bei 14 mm Druck destilliert; was zwischen 87—110° (20 g) überging, wurde auf gewöhnliche Art mit salzaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Gegenwart von Methylalkohol bearbeitet. Nach einigen Tagen wurde das ausgefallene Semicarbazon abgesogen, von dem ihn begleitenden ölichen Körper ausgewaschen und dann in trocknen, krystallinischen Zustande mit gesättigter wässriger Oxalsäurelösung erhitzt. Das solcherweise regenerierte Keton (9 g) wurde mit Wasserdampf destilliert und ging bei der Fraktionierung hauptsächlich zwischen 95—97° (17—18 mm Druck) über.

0.1422 g Sbst.: 0.4016 g CO_2 , 0.1536 g H_2O . — 0.1285 g Sbst.: 0.3621 g CO_2 , 0.1377 g H_2O .

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.14, H 11.43.

Gef. » 77.02, 76.85, » 12.00, 11.90.

Die Analyse scheint die angegebene Formel dieses Ketons zu bestätigen. Seine übrigen Konstanten sind folgende:

$$\begin{array}{l} n_{22.5} = 1.4412 \\ d_4^{22.5} = 0.8665 \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{Daraus: M.-R. = 42.68.} \\ \text{Ber. für } C_9H_{16}O: M.-R. = 41.61. \end{array} \right\}$$

Die Molekulärrefraktion deutet auf ein ziemlich hohes Inkrement für die cyclische Bindung der neun Kohlenstoffatome hin. Ich werde die Bestimmung sämtlicher Konstanten des Cyclononanon wiederholen, sobald es mir in etwas größerer Quantität zur Verfügung stehen wird. Cyclonanonon reagiert langsam mit Permanganat; sein Geruch ist angenehm, teilweise an denjenigen des Suberons erinnernd. Ein Teil des aus dem Semicarbazon regenerierten Cyclononanon wurde aufs neue in das Semicarbazon verwandelt, das nach der Krystallisation aus Methylalkohol den Schmelzpunkt ca. 105° besaß. Seine Zusammensetzung wurde durch die Stickstoffbestimmung kontrolliert:

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 149.

0.1123 g Sbst.: 21.5 ccm N (23°, 746 mm).

C₁₀H₁₉N₃O. Ber. N 21.3. Gef. N 21.16.

Der Übergang zum Alkohol und Nonamethylen.

8 g Cyclononanon wurden mittels Natrium (5.5 g) in wäßrig-ätherischer Lösung über Wasser reduziert. Es wurden über 6 g des betreffenden Alkohols, der bei 15—16 mm Druck zwischen 97—105° überging, erhalten. Derselbe wurde nicht näher untersucht, sondern durch zweistündiges Erhitzen bis 100° mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.96) in das Jodid verwandelt. Letzteres wurde nach dem Abscheiden folgendermaßen reduziert: es wurde in dem zehnfachen Volumen Eisessig, der vorher mit Jodwasserstoffgas gesättigt worden war, gelöst und in diese Lösung allmählich unter Abkühlung mit Wasser Zinkstaub eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei sich erwiesen hat, daß nicht alles Jodid in den Kohlenwasserstoff verwandelt wurde, weshalb das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Jodid in absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze noch mit Natrium reduziert wurde. Die Destillation mit Wasserdampf lieferte einen jodfreien Kohlenwasserstoff, aus dem beim Fraktionieren über Natrium eine Hauptfraktion mit der Siedetemperatur 170—172° isoliert wurde. Die Analyse dieses Anteils gab folgende Zahlen:

C₉H₁₈. Ber. C 85.72, H 14.28.

C₉H₂₀. » » 84.38, » 15.62.

Gef. » 85.59, 85.78, » 14.04, 14.06.

$$n_{16} = 1.4328 \quad \left. \right\} \text{Daraus M.-R.} = 42.36.$$

$$d_4^{16} = 0.7733 \quad \left. \right\} \text{Ber. für C}_9\text{H}_{18} = 41.61.$$

Man muß also auch im Nonamethylen oder Cyclononan ein bedeutendes Inkrement der Molekularrefraktion — ungefähr 0.7 — annehmen.

Leider erlaubte die Schwierigkeit der Cyclononansynthese mir nicht, diesen Körper in hinreichender Menge herzustellen, um das Nonamethylen und seine Derivate ausführlicher untersuchen zu können. Ich hoffe jedoch, auf dieses Thema noch zurückzukommen. Mit Permanganat reagiert Nonamethylen fast gar nicht; Brom liefert kein direktes Additionsprodukt, sondern ruft sofort Substitution hervor.