

### Zusammenfassung.

Die stereoisomeren Cycloundecene geben bei der Oxydation mit Perameisensäure hauptsächlich isomere bicyclische Oxy-äther  $C_{11}H_{20}O_2$ . Daneben entsteht aus jedem Stereoisomeren je ein Diol  $C_{11}H_{22}O_2$ . Diese letzteren sind verschieden von den beiden Cycloundecadiolen-(1,2), die durch Oxydation von Cycloundecenen mit Osmium(VIII)-oxyd erhalten wurden. Es ist anzunehmen, dass die Produkte der Oxydation der Cycloundecene mit Perameisensäure durch transanulare Reaktion entstehen.

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

---

### 213. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

69. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### Über die Reaktion von Cyclododecenen mit Perameisensäure

von V. Prelog und Margrit Speck.

(10. X. 55.)

Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt wurde, reagieren die stereoisomeren Cycloundecene mit Perameisensäure nicht normal unter Entstehung von 1,2-Diolen, sondern transanular, unter Hydrid-Verschiebung. Es stellt sich nun die Frage, ob solche transanulare Reaktionen bei vielgliedrigen Cycloolefinen beliebiger Ringgrösse vorkommen oder ob sie auf Verbindungen mittlerer Ringgrösse beschränkt sind. In diesem Zusammenhang war es interessant, das Verhalten der stereoisomeren Cyclododecene kennenzulernen, da der 12-Ring nach bisherigen Erfahrungen an der Grenze zwischen den mittleren und grossen Ringen<sup>2)</sup> steht und die Derivate des Cyclododecans sich in physikalischer und chemischer Hinsicht schon weitgehend normal verhalten<sup>3)</sup>.

Die stereoisomeren Cyclododecene sind bisher nicht beschrieben worden. Das *cis*-Cyclododecen (II) liess sich nach dem bisher zur Herstellung von *cis*-Cycloolefinen mittlerer Ringgrösse oft verwendeten Verfahren<sup>4)</sup> ohne Schwierigkeiten bereiten. Das bekannte

<sup>1)</sup> 68. Mitt. Helv. **38**, 1776 (1955).

<sup>2)</sup> Als mittlere Ringe werden solche mit 8—12 Ringgliedern bezeichnet; vgl. H. C. Brown, R. S. Fletcher & R. B. Johannessen, J. Amer. chem. Soc. **73**, 215 (1951).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. J. chem. Soc. **1950**, 420.

<sup>4)</sup> A. T. Blomquist, R. E. Burge, jr., L. Huang Liu, J. C. Bohrer, A. C. Sucsy & J. Kleis, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5510 (1951); A. T. Blomquist, R. E. Burge & A. C. Sucsy, ibid. **74**, 3636 (1952); A. T. Blomquist, L. Huang Liu & J. C. Bohrer, ibid. **74**, 3643 (1952); A. T. Blomquist & L. H. Liu, ibid. **75**, 2153 (1953). V. Prelog, K. Schenker & H. H. Günthard, Helv. **35**, 1598 (1952); V. Prelog, K. Schenker & W. Küng, Helv. **36**, 471 (1953); V. Prelog & V. Boarland, Helv. **38**, 1776 (1955).

2-Oxy-cyclododecanon-(1)<sup>1)</sup> gab bei der Oxydation mit Kupfer(II)-acetat in essigsaurer Lösung das Cyclododecandion-(1,2), dessen Bis-hydrazon durch Oxydation mit Quecksilber(II)-oxyd in siedendem Toluol das bisher unbekannte Cyclododecen (I) lieferte (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 1, Kurve 1). Durch partielle Hydrierung mit *Lindlar-Katalysator*<sup>2)</sup> wurde daraus das cis-Cyclododecen (II) erhalten (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 1, Kurve 2). Zur Herstellung von trans-Cyclododecen sind wir von Cyclododecanon<sup>3)</sup> ausgegangen, das durch Hydrierung mit *Raney-Nickel* in Gegenwart von Methyl-

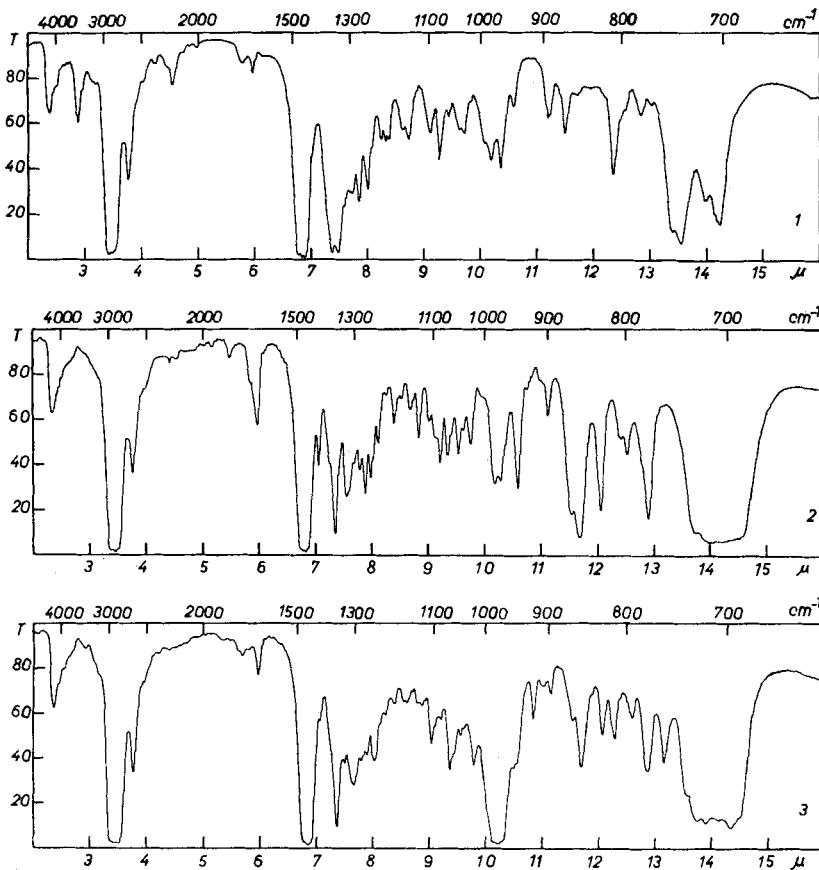


Fig. 1.  
IR.-Absorptionsspektren in Substanz.

Kurve 1: Cyclododecen; Kurve 2: cis-Cyclododecen; Kurve 3: Cyclododecen-Gemisch  
(*Hofmann'scher Abbau*).

<sup>1)</sup> V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt & P. Barman, Helv. **30**, 1741 (1947); M. Stoll & A. Rouvé, Helv. **30**, 1822 (1947).

<sup>2)</sup> Helv. **35**, 446 (1952).

<sup>3)</sup> V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt & P. Barman, Helv. **30**, 1741 (1947).

amin das Cyclododecyl-methyl-amin lieferte. Durch erschöpfende Methylierung mit Methyljodid und Kalilauge wurde daraus das Cyclododecyl-trimethyl-ammonium-jodid hergestellt, aus dem man mit Silberoxyd die entsprechende quaternäre Ammonium-Base IV ( $\text{X} = \text{OH}$ ) bereitete<sup>1)</sup>. Die thermische Zersetzung der letzteren führte jedoch nicht zum reinen trans-Cyclododecen, wie wir erwarteten, sondern zu einem Gemisch der beiden Stereoisomeren, in dem das trans-Cyclododecen stark überwog (IR.-Absorptionsspektrum des Gemisches s. Fig. 1, Kurve 3). Dies folgt besonders eindeutig aus dem Verhalten bei der Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd. Während das cis-Cyclododecen (II) dabei ein einheitliches cis-Cyclododecandiol-(1,2) (III) ergab, entstand aus dem Kohlenwasserstoff-Gemisch, das durch den *Hofmann*'schen Abbau erhalten worden war, ein Gemisch von wenig cis-Cyclododecandiol-(1,2) (III) und viel trans-Cyclododecandiol-(1,2) (VI), aus dem das höher schmelzende cis-Isomere leicht abgetrennt werden konnte. Ein Gemisch von stereoisomeren Cyclododecanediolen-(1,2), in dem das cis-Stereoisomere stark überwiegt, wurde durch katalytische Hydrierung von 2-Oxy-cyclododecanon-(1) erhalten<sup>2)</sup>. Die beiden Stereoisomeren liessen sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd und nachfolgende fraktionierte Kristallisation trennen. Die IR.-Absorptionsspektren der reinen Diole sind in Fig. 2 dargestellt<sup>3)</sup>.

Das cis-Cyclododecen (II) gab bei der Oxydation mit Perameisensäure ein Reaktionsgemisch, aus dem durch Chromatographie an Aluminiumoxyd als einziges kristallines Produkt das trans-Cyclododecandiol-(1,2) (VI) isoliert werden konnte. Nach der Abtrennung des kristallinen trans-Cyclododecandiols-(1,2) wurde der Rest des Reaktionsgemisches mit Blei(IV)-acetat in Eisessig behandelt. Durch Rücktitration des unverbrauchten Blei(IV)-acetats und Berücksichtigung der isolierten Menge von VI wurde festgestellt, dass bei der Oxydation von cis-Cyclododecen mit Perameisensäure ungefähr 90 % d. Th. an 1,2-Diole entstehen. Im Einklang damit wurden keine Produkte einer transanularen Reaktion gefunden. Das Gemisch von viel trans- und wenig cis-Cyclododecen, welches durch den *Hofmann*'schen Abbau erhalten worden war, wurde ebenfalls mit Perameisensäure oxydiert. Als einziges wohldefiniertes

<sup>1)</sup> Das Verfahren stammt von *K. Ziegler & H. Wilms*, Liebigs Ann. Chem. **567**, 1 (1950), und wurde später von *V. Prelog, K. Schenker & H. H. Günthard*, Helv. **35**, 1598 (1952); *V. Prelog, K. Schenker & W. Küng*, Helv. **36**, 471 (1953); *A. C. Cope, R. A. Pike & C. F. Spencer*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3212 (1953); *K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn & J. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. **589**, 122 (1954), sowie *V. Prelog & V. Boarland*, Helv. **38**, 1776 (1955), zur Herstellung von trans-Cycloolefinen mittlerer Ringgrösse verwendet.

<sup>2)</sup> Vgl. das analoge Verhalten des 2-Oxy-cyclodecanons-(1), Helv. **35**, 1598 (1952).

<sup>3)</sup> Über die Hydroxyl-Banden im IR.-Absorptionsspektrum der 1,2-Diole, vgl. *L. P. Kuhn*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2492 (1952); **76**, 4323 (1954).

kristallines Produkt wurde dabei das cis-Cyclododecandiol-(1,2) (III) isoliert. Auch hier konnten keine Produkte einer transanularen Reaktion gefasst werden.

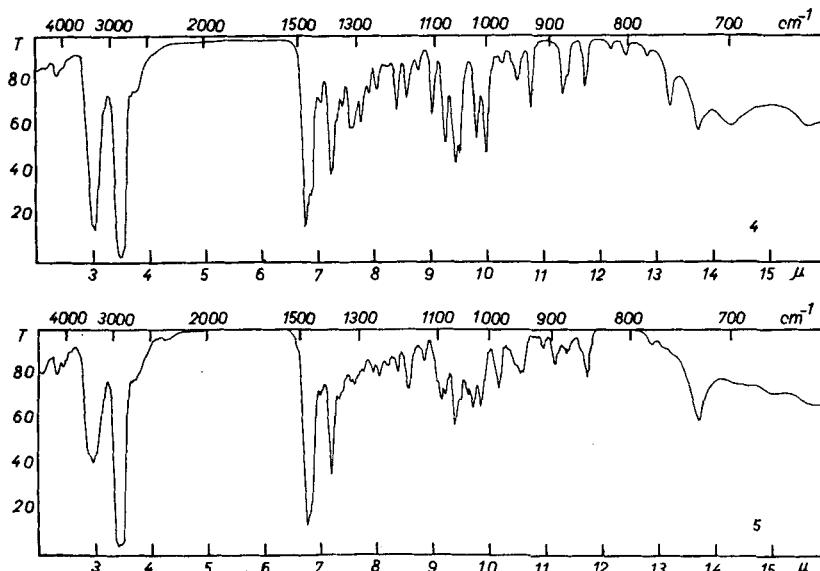
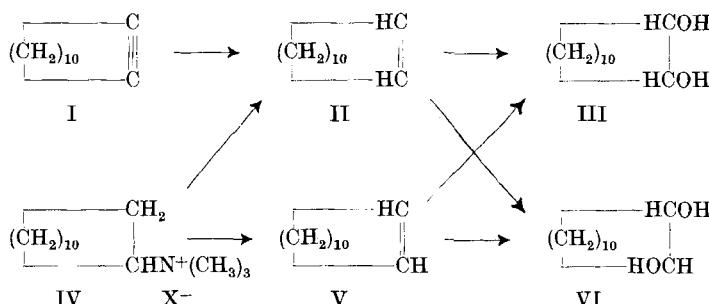


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektren in Nujol.

Kurve 4: cis-Cyclododecandiol-(1,2); Kurve 5: trans-Cyclododecandiol-(1,2).

Obwohl man auf Grund dieser präparativen Versuche nicht ganz ausschliessen kann, dass ein kleiner Teil der Cyclododecene mit Perameisensäure transanular reagiert, so folgt daraus eindeutig, dass die Hauptreaktion normal verläuft. Die transanulare Reaktion scheint demnach auf Ringe mit 8 bis 11 Ringgliedern, welche eine stärkere nichtklassische Spannung aufweisen, beschränkt zu sein.



Es sei schliesslich noch erwähnt, dass wir die Reaktionsgeschwindigkeiten der Spaltung von stereoisomeren Cyclododecan-

diolen-(1,2) mit Blei(IV)-acetat nach dem Standard-Verfahren<sup>1)</sup> gemessen haben. Für das cis-Cyclododecandiol-(1,2) (III) wurde  $k^{20^\circ} = 1,27 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  und für das trans-Cyclododecandiol-(1,2) (VI)  $k^{20^\circ} = 73,5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  gefunden. Wie bei analogen Diolen mit 9 und 10 Ringgliedern, und im Gegensatz zu den Diolen mit 5 und 6 Ringgliedern, reagiert das trans-Isomere in der Cyclododecan-Reihe bedeutend schneller als das cis-Isomere<sup>2)</sup>.

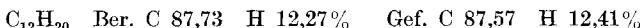
### Experimenteller Teil<sup>3)</sup>.

Cyclododecandion-(1,2). Zu 10,0 g 2-Oxy-cyclododecanon-(1) gab man eine Lösung von 20,5 g Kupfer(II)-acetat in 90 cm<sup>3</sup> Eisessig und 80 cm<sup>3</sup> Wasser und erhitzte am Rückfluss. Schon nach wenigen Min. war rotes Kupfer(I)-oxyd ausgefallen. Nach 1½ Std. Erhitzen liess man erkalten und schüttelte mit Äther aus. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende, gelbe Cyclododecandion-(1,2) destillierte bei 124–127°/11 mm und erstarrte beim Stehen, Smp. 44°. Ausbeute: 8,80 g (89%).

Bishydrazon. 6,65 g Cyclododecandion-(1,2) und 10 g Hydrazin erhitzte man 18 Std. im Bombenrohr auf 112°. Das gelbliche Reaktionsprodukt goss man auf Wasser, nutzte die Kristalle ab und erhielt nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 7,48 g (98,5%) Bishydrazon vom Smp. 84–85°, das sich an der Luft rasch gelb verfärbte und deshalb sofort weiter verarbeitet wurde.

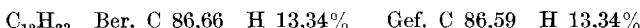
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4$	Ber. C 64,24	H 10,78	N 24,98%
	Gef. „	64,14 „	11,01 „ 24,48%

Cyclododecen (I). Zu einem Gemisch von 41,1 g Quecksilber(II)-oxyd, 50 g Natriumsulfat, 2,1 g Kaliumhydroxyd und 220 cm<sup>3</sup> Toluol in einem Dreihalskolben mit Rührer und Wasserabscheider gab man unter starkem Rühren bei 140° Badtemperatur 21,25 g Bishydrazon in einigen Portionen zu. Nach zweistündigem Erhitzen filtrierte man von den festen Anteilen ab und goss das Filtrat auf eine Säule aus 200 g Aluminiumoxyd (Akt. I–II). Mit Pentan wurde das reine Cyclododecen eluiert, das bei 106–109°/11 mm siedete.



IR.-Absorptionsspektrum in Substanz s. Fig. 1, Kurve 1.

cis-Cyclododecen (II). 7,5 g Cyclododecen in 40 cm<sup>3</sup> abs. Methanol nahmen mit 1,4 g Palladium-Blei-Calciumcarbonat-Katalysator nach Lindlar in 155 Min. 1031,5 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf (berechnet 1169 cm<sup>3</sup>). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator destillierten bei 100–103°/11 mm 5,17 g (68%) cis-Cyclododecen,  $n_D^{20} = 1,4863$ . Zur Analyse destillierte man nochmals über Natrium.



IR.-Absorptionsspektrum in Substanz s. Fig. 1, Kurve 2.

cis-Cyclododecandiol-(1,2) (III). Zu 175 mg Osmium(VIII)-oxyd, das in wenig abs. Äther und ca. 20 Tropfen abs. Pyridin gelöst war, wurden 105 mg cis-Cyclododecen zugegeben. Nach der nach wenigen Sek. einsetzenden heftigen Reaktion schüttelte man zwei Std. mit 500 mg Mannit, 500 mg Kaliumhydroxyd, 10 cm<sup>3</sup> Wasser und 30 cm<sup>3</sup> Methylenechlorid und wusch anschliessend die farblose Methylenchlorid-Schicht mit Wasser. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels sublimierte man

<sup>1)</sup> Vgl. R. Criegee, L. Kraft & B. Rank, Liebigs Ann. Chem. **507**, 159 (1933); R. Criegee, E. Büchner & W. Walter, Ber. deutsch. chem. Ges. **73**, 563, 571 (1940).

<sup>2)</sup> Vgl. dazu E. A. Braude & L. M. Jackman in E. A. Braude & F. C. Nachod, Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York 1955, S. 694.

<sup>3)</sup> Alle Smp. sind korrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit dem Baird double-beam Spektrographen aufgenommen.

das Rohprodukt und kristallisierte es dann aus Benzol-Petroläther dreimal um, Smp. 159–160°.

$C_{12}H_{24}O_2$  Ber. C 71,95 H 12,08% Gef. C 71,70 H 11,92%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol s. Fig. 2, Kurve 4.

**Cyclododecyl-trimethyl-ammonium-jodid (IV, X = J).** 13,32 g Cyclododecanon, 75 cm<sup>3</sup> Methanol und 6 g *Raney*-Nickel hydrierte man zusammen mit 20 g wasserfreiem Methylamin 18 Std. im Hochdruck-Autoklaven bei 120° und 120 atü Wasserstoff. Man filtrierte darauf vom Katalysator ab, erhitzte das Filtrat noch 1½ Std. am Rückfluss zur Vertreibung des überschüssigen Methylamins und dampfte nach der Zugabe von konz. Salzsäure im Vakuum ein. Den in Wasser schlecht löslichen Rückstand schüttete man mit Äther aus und erhielt nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels 6 g Neutralteile, die beim Stehen grosse, nadelige Kristalle von Cyclododecanon lieferten, welche nach der Sublimation im Vakuum bei 55,5–57,5° schmolzen.

Die wässrig salzaure Lösung der Base versetzte man mit konz. Kaliumhydroxyd-Lösung bis zu stark alkalischer Reaktion, schüttelte mit Äther aus und trocknete die Äther-Auszüge über festem Natriumhydroxyd. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels destillierten bei 126–135°/11 mm 7,5 g (94,5%) Cyclododecyl-methyl-amin.

$C_{13}H_{27}N$  Ber. C 79,11 H 13,79 N 7,56%

Gef. „ 79,10 „ 13,61 „ 7,73%

Das Pikrat schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 124,5°.

$C_{19}H_{30}O_7N_4$  Ber. C 53,51 H 7,09% Gef. C 53,50 H 7,12%

7,5 g Cyclododecyl-methyl-amin und 10 cm<sup>3</sup> abs. Methanol wurden auf 0° abgekühlt und unter Röhren mit 7,6 g Methyljodid in 6 cm<sup>3</sup> abs. Methanol versetzt. Kurz darauf fügte man nochmals dieselbe Menge Methyljodid und Methanol und eine Lösung von 2,35 g Kaliumhydroxyd in 20 cm<sup>3</sup> Methanol zu. Nach 2 Std. gab man nochmals 5,4 g Methyljodid in 6 cm<sup>3</sup> abs. Methanol und darauf 2,42 g Kaliumhydroxyd in 20 cm<sup>3</sup> Methanol unter den gleichen Reaktionsbedingungen zu und liess dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach einständigem Erhitzen am Rückfluss destillierte man das Methanol ab, versetzte den festen farblosen Rückstand mit 50 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natriumhydroxyd-Lösung und nutzte die Kristalle ab. Es wurden so 14,76 g (82,5%) Cyclododecyl-trimethyl-ammonium-jodid erhalten, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Aceton bei 288–289° schmolz.

$C_{15}H_{32}NJ$  Ber. C 50,99 H 9,13% Gef. C 50,67 H 8,90%

*Hofmann'scher Abbau* von Cyclododecyl-trimethyl-ammonium-hydroxyd. 14,76 g Cyclododecyl-trimethyl-ammonium-jodid wurden in 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol aufgeschlämmt und 4 Std. mit frisch gefälltem Silberoxyd (aus 8,1 g Silbernitrat und 3 g Kaliumhydroxyd) geschüttelt. Man nutzte den Niederschlag ab, spülte mit Methanol nach und dampfte das Filtrat ein. Den schmierigen, gelb-braunen Rückstand erhitzte man in einem *Hickman*-Kolben bei 40–125°/140–11 mm. Das trübe Destillationsprodukt nahm man in Petroläther auf, wusch mit verd. Salzsäure, Kaliumhydrogen-carbonat-Lösung und Wasser und dampfte das Lösungsmittel nach dem Trocknen ab. Bei 90–94°/11 mm gingen 3,52 g (50,8%) farbloses Öl über,  $n_D^{22} = 1,482$ , das zur Analyse zweimal über Natrium destilliert wurde.

$C_{12}H_{22}$  Ber. C 86,66 H 13,34% Gef. C 86,51 H 13,22%

IR.-Absorptionsspektrum in Substanz s. Fig. 1, Kurve 3.

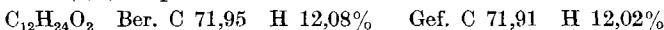
Bei der katalytischen Hydrierung des erhaltenen Cyclododecens mit Platinoxyd in Eisessig erhielt man nach dem Sublimieren das kristalline Cyclododecan vom Smp. 54–56°.

Oxydation des Cyclododecen-Gemisches mit Osmium(VIII)-oxyd. *trans*-Cyclododecandiol-(1, 2) (VI). 320 mg Cyclododecen, das man beim *Hofmann'schen* Abbau erhalten hatte, gab man zu 500 mg Osmium(VIII)-oxyd, das in wenig abs. Äther und einigen Tropfen abs. Pyridin gelöst war. Nach wenigen Sek. setzte eine heftige

Reaktion ein. Man liess noch  $\frac{1}{2}$  Std. stehen und verseifte dann auf übliche Weise. Das braune, kristalline Verseifungsprodukt löste man in Benzol, kochte kurz mit Aktivkohle auf und filtrierte durch Celit. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Sublimieren im Hochvakuum erhielt man 336 mg farblose Kristalle, Smp. 95,5–98,5°, die man in 30 cm<sup>3</sup> Benzol löste und an 10 g Aluminiumoxyd (Akt. III–IV) chromatographierte.

Aus den Eluaten, die man mit Äther-Methanol 50:1 und 10:1 sowie reinem Methanol erhielt, liessen sich durch fraktionierte Umkristallisation aus Benzol-Petroläther 62 mg cis-Cyclododecandiol-(1,2), Smp. 158–160°, gewinnen.

Aus den Mutterlaugen von cis-Cyclododecandiol-(1,2) und früheren Fraktionen des Chromatogramms, die mit Petroläther-Benzol 1:4 bis Äther-Methanol 100:1 eluiert wurden, erhielt man nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 204 mg trans-Cyclododecandiol-(1,2), Smp. 106–107°.



IR.-Absorptionsspektrum in Nujol Fig. 2, Kurve 5.

Oxydation von cis-Cyclododecen mit Perameisensäure. 2,140 g cis-Cyclododecen, 4 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 30 cm<sup>3</sup> 100-proz. Ameisensäure erwärmt man 4 Std. unter Rückfluss. Die Ameisensäure wurde darauf durch eine Kolonne abdestilliert und das Reaktionsprodukt wie früher beschrieben<sup>1)</sup> verseift und aufgearbeitet. Man erhielt so 1,783 g eines kristallinen Rückstandes, der in 50 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und an 80 g Aluminiumoxyd (Akt. II–III) chromatographiert wurde, wobei Fraktionen von je 100 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel genommen wurden.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat, mg	
1–16	Petroläther, Petroläther-Benzol-Gemische, Benzol, Benzol-Äther-Gemische, Äther, Äther-Methanol 100:1 . . . . .	247	ölig
17	Äther-Methanol 50:1 . . . . .	85	teilweise krist.
18–22	Äther-Methanol 50:1, 20:1 und 10:1 . . . . .	1122	krist.
23–25	Methanol, Methanol-3% Eisessig . . . . .	283	krist.

Aus den Fraktionen 18–22 konnte man durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 649 mg trans-Cyclododecandiol-(1,2) vom Smp. 101,5–103,5° gewinnen. Aus den Mutterlaugen liessen sich weitere Mengen eines weniger reinen, niedriger schmelzenden Produktes isolieren.

Nach Abtrennung des trans-Cyclododecandiols-(1,2) wurden die restlichen 1,078 g der ölichen und kristallinen Produkte, die man aus cis-Cyclododecen mit Perameisensäure erhalten hatte, mit 200 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 5,56 g Blei(IV)-acetat in Eisessig versetzt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darauf fügte man 150 cm<sup>3</sup> Kaliumjodid-Lösung zu und titrierte das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Natriumthiosulfat-Lösung. Aus der Rücktitration des unverbrauchten Blei(IV)-acetats liess sich berechnen, dass im Ausgangsmaterial 80% 1,2-Diol vorhanden waren. Die Gesamt-ausbeute an 1,2-Diolen, die man bei der Oxydation des cis-Cyclododecens mit Perameisensäure erhalten hatte, beträgt somit etwa 90%.

<sup>1)</sup> Vgl. Helv. **35**, 2050 (1952).

Oxydation des Cyclododecen-Gemisches aus dem Hofmann'schen Abbau mit Perameisensäure. 1,227 g des Cyclododecen-Gemisches, 2 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 15 cm<sup>3</sup> 100-proz. Ameisensäure schüttelte man kräftig bei Zimmertemperatur, bis sich das Gemisch nicht mehr erwärmt. Man erhitzte es dann 4 Std. am Rückfluss und saugte anschliessend einen Teil der Ameisensäure im Vakuum ab. Zum Rückstand fügte man Wasser hinzu und schüttelte mit Äther aus. Die mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschene ätherische Lösung hinterliess beim Abdampfen des Lösungsmittels 1,772 g gelbes Öl, das mit 1 g Kaliumhydroxyd, 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> Methanol 3 Std. am Rückfluss verseift wurde. Man dampfte das Methanol ab, gab Wasser zu und schüttelte das Reaktionsprodukt mit Methylchlorid aus. Nach dem Waschen, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels blieben 996 mg eines kristallinen, braunen Produktes zurück, die man in Benzol löste und an 30 g Aluminiumoxyd (Akt. II-III) chromatographierte, wobei man Fraktionen zu je 50 cm<sup>3</sup> auffing.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat, mg	
1	Petroläther . . . . .	18	ölig
2-16	Petroläther-Benzol-Gemische, Benzol, Benzol-Äther- Gemische, Äther . . . . .	369	ölig
17-19	Äther-Methanol 100:1 . . . . .	190	krist.
20-21	9:1 . . . . . . .	285	krist.
22-23	Methanol . . . . . . .	78	krist.

Die Fraktionen 20-21 lieferten beim Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther 179 mg cis-Cyclododecandiol-(1,2).

Stereoisomere Cyclododecandiole-(1,2) aus 2-Oxy-cyclododecanon-(1). 5 g 2-Oxy-cyclododecanon-(1) in 100 cm<sup>3</sup> destilliertem Methanol hydrierte man 18 Std. im Hochdruck-Autoklaven mit ca. 3 g Raney-Nickel und 90-120 atü Wasserstoff bei 110°. Darauf filtrierte man vom Katalysator ab und destillierte das Lösungsmittel ab. Es blieben 5,047 g farblose, nadelige Kristalle zurück, die man in Benzol-Lösung an 200 g Aluminiumoxyd (Akt. II-III) chromatographierte. Das Produkt wurde mit Äther-Methanol 10:1, Methanol und Methanol-3-proz. Essigsäure eluiert. Durch fraktionierte Umkristallisation der Chromatogramm-Fraktionen aus Benzol-Petroläther konnten schliesslich aus dem Gemisch 2,247 g cis-Diol und 0,530 g trans-Diol abgetrennt werden.

Die IR.-Absorptionsspektren verdanken wir Herrn Prof. H. H. Günthard. Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung W. Manser) ausgeführt.

#### Zusammenfassung.

Es wurden nach bekannten Verfahren das Cyclododecin und daraus das cis-Cyclododecen hergestellt, dessen Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd das cis-Cyclododecandiol-(1,2) lieferte. Durch Perameisensäure wurde aus cis-Cyclododecen das trans-Cyclododecandiol-(1,2) erhalten. Die letztere Verbindung entsteht auch durch Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd aus einem Gemisch von trans- und cis-Cyclododecen, das durch Pyrolyse von Cyclododecyl-tri-

methyl-ammonium-hydroxyd bereitet worden war. Das gleiche Gemisch lieferte bei der Oxydation mit Perameisensäure als Hauptprodukt das *cis*-Cyclododecandiol-(1,2). Im Gegensatz zu Cyclooctenen, Cyclononenen, Cyclodecenen und Cycloundecenen verhalten sich die stereoisomeren Cyclododecene bei der Oxydation mit Perameisensäure normal. Es ist nicht gelungen, dabei Reaktionsprodukte zu fassen, die auf einen transanularen Reaktionsverlauf hinweisen würden.

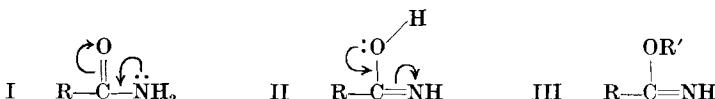
Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 214. Die Amid-Iminol-Tautomerie

von C. A. Grob und B. Fischer.

(10. IX. 55.)

Die Frage nach der vorherrschenden Form in Fällen potentieller Amid-Iminol-Tautomerie<sup>1)</sup> gemäss I  $\rightleftharpoons$  II ist trotz Jahrzehnte-langer Bearbeitung noch umstritten<sup>2)</sup>. Obwohl jeweils nur eine Form, welcher meistens die Amidstruktur I zugeschrieben wird, isolierbar ist, herrscht doch die Meinung vor, in Lösung liege typische Tautomerie vor, wobei die eine oder die andere Form überwiegen könnte<sup>3)</sup>.



Wie bei anderen tautomeren Systemen lässt sich auch hier die Frage auf rein chemischem Wege nicht in eindeutiger Weise beantworten<sup>2)</sup>. *F. Arndt* schliesst zwar aus dem Ausbleiben einer Reaktion einfacher Amide mit Diazomethan, dass diese niemals iminolisieren<sup>4)</sup>. Dabei wird aber vorausgesetzt, dass eine einfache, nicht cyclische Iminolgruppe II hinreichend sauer wäre, um mit Diazomethan zu reagieren, was aber nur für die Iminolformen gewisser konjugierter cyclischer Amide<sup>4,5)</sup> sowie bei 1,2-Diacylhydrazinen<sup>4)</sup> bewiesen ist.

<sup>1)</sup> Wir ziehen die Bezeichnung Amid-Iminol der älteren, für cyclische Fälle von *A. von Baeyer* (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **15**, 2102 (1882)) eingeführten Benennung Lactam-Lactim vor. Für die Iminol- resp. Lactim-Form II wird in der Literatur gelegentlich auch der Ausdruck Imidohydrin verwendet.

<sup>2)</sup> *G. W. Wheland*, Advanced Organic Chemistry, New York 1949, S. 617; *W. Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. 1, S. 244, 6. Auflage, Leipzig 1949.

<sup>3)</sup> *K. v. Auwers*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 964 (1937).

<sup>4)</sup> Angew. Chem. **61**, 397 (1949).

<sup>5)</sup> *C. A. Grob & P. Ankli*, Helv. **33**, 273 (1950).