

57. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

71. Mitteilung¹⁾.

Über den nichtklassischen Verlauf der Substitutions- und Eliminationsreaktionen bei mittleren Ringverbindungen. Solvolyse des Cyclodecyl-p-toluolsulfonates in wasserfreier Essigsäure

von H. J. Urech und V. Prelog.

(25. I. 57.)

Reaktionen, bei welchen ein Carbonium-Ion (oder ein äquivalentes Teilchen) als Zwischenprodukt angenommen wird, verlaufen oft unter intramolekularen Hydrid-Verschiebungen. Bei den bisher genauer untersuchten Fällen sind hauptsächlich 1,2- und selten 1,3-Hydrid-Verschiebungen festgestellt worden²⁾. Eine Ausnahme davon bilden die mittleren Ringverbindungen (Ringgliederzahl 8–11), bei welchen transanulare 1,3-, 1,4-, 1,5- und 1,6-Hydrid-Verschiebungen relativ leicht stattfinden. Es handelt sich hier um einen ungewöhnlichen nichtklassischen Reaktionstyp: die transanulare Elimination und Substitution bei welchen nicht dasjenige Kohlenstoffatom, welches den reagierenden Substituenten trägt, sondern ein auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes liegendes substituiert bzw. an der Doppelbindung beteiligt wird. Dies ist eine bemerkenswerte Ausnahme von dem Prinzip der möglichst geringen Strukturänderung bei chemischen Reaktionen, und wir bemühen uns deshalb seit einiger Zeit, das Gebiet, in welchem solche Reaktionen stattfinden, abzugegrenzen und eingehender zu erforschen.

Bei monosubstituierten Derivaten der Cycloalkane lässt sich der nichtklassische Verlauf einer Reaktion eindrücklich durch Anwendung der sinngemäss mit Isotopen markierten Edukte und Bestimmung der Isotopenverteilung in Produkten nachweisen und quantitativ verfol-

¹⁾ 70. Mitt. Helv. **39**, 1394 (1956).

²⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung A. Streitwieser, Jr., Chem. Rev. **56**, 571 (1956).

³⁾ Vgl. W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1. Bd., 7. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1952, S. 194. — Die intramolekularen transanularen Hydrid-Verschiebungen bei mittleren Ring-Verbindungen sind in gewisser Hinsicht verwandt mit den von P. D. Bartlett, F. E. Condon & A. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1531 (1944), beschriebenen intermolekularen Hydrid-Verschiebungen. Die „hintere“, Seite des Ringes spielt im Falle der transanularen Hydrid-Verschiebungen eine ähnliche Rolle, wie der als Reaktionsmedium verwendete gesättigte Kohlenwasserstoff bei den intermolekularen Hydrid-Verschiebungen. Der Unterschied liegt darin, dass man im letzteren Falle das Carbonium-Ion nicht durch Solvolyse erzeugen kann.

gen. In einer früher veröffentlichten Arbeit⁴⁾ haben wir auf diese Weise die Desaminierung eines mit ¹⁴C markierten Cyclodecylamins mit salpetriger Säure untersucht. In der vorliegenden Mitteilung soll über eine Untersuchung der Solvolyse des mit ¹⁴C analog markierten Cyclodecyl-p-toluolsulfonates in wasserfreier Essigsäure berichtet werden.

Wie schon früher durch kinetische Untersuchungen festgestellt werden konnte, ist die Solvolyse des Cyclodecyl-p-toluolsulfonates in wasserfreier Essigsäure eine Reaktion 1. Ordnung⁵⁾⁶⁾. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist bei 50° etwa 500mal grösser als diejenige der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Solvolyse des Cyclohexyl-p-toluolsulfonates, die Reaktion scheint also in der Cyclodecan-Reihe stark sterisch beschleunigt zu sein.

Durch Vorversuche mit nicht markiertem Ausgangsmaterial wurde gefunden, dass das Hauptprodukt der Solvolyse in der Cyclodecan-Reihe ein Gemisch der beiden stereoisomeren Cyclodecene darstellt. Dieses wurde mit Osmium(VIII)-oxyd in das Gemisch der entsprechenden Cyclodecandiole-(1,2) übergeführt, die durch Kristallisation und Chromatographie an Aluminiumoxyd getrennt werden konnten. Die Solvolyse des Cyclodecyl-p-toluolsulfonates verläuft demnach fast ausschliesslich unter Elimination; von dem Substitutionsprodukt, dem Cyclodecyl-acetat bzw. seinem Verseifungsprodukt, dem Cyclodecanol, liessen sich nur ganz geringe Mengen fassen, die nicht für eine weitere Untersuchung reichten.

Zur Herstellung des radioaktiven, mit ¹⁴C markierten Ausgangsmaterials gingen wir vom Cyclodecanon-[1,2-¹⁴C₂] (II) aus, das nach dem früher beschriebenen fünfstufigen Verfahren aus 1,8-Dibromoctan (I) und radioaktivem Kaliumcyanid bereitet wurde. Die Reduktion des Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid gab das Cyclodecanol-[1,2-¹⁴C₂] (III), aus dem auf übliche Weise⁵⁾ das p-Toluolsulfonat erhalten wurde.

Um sekundäre Reaktionen der Cyclodecene mit der abgespaltenen p-Toluolsulfonsäure zu vermeiden, wurde bei der präparativen Solvolyse der Essigsäure ein geringer Überschuss an wasserfreiem Natriumacetat zugegeben⁷⁾), sonst waren die Reaktionsbedingungen die gleichen wie bei kinetischen Messungen.

Das Gemisch der radioaktiven Reaktionsprodukte der Solvolyse wurde mit einem Überschuss an Osmium(VIII)-oxyd umgesetzt, die aus den stereoisomeren Cyclodecenen (Vc, t) entstandenen Cyclo-

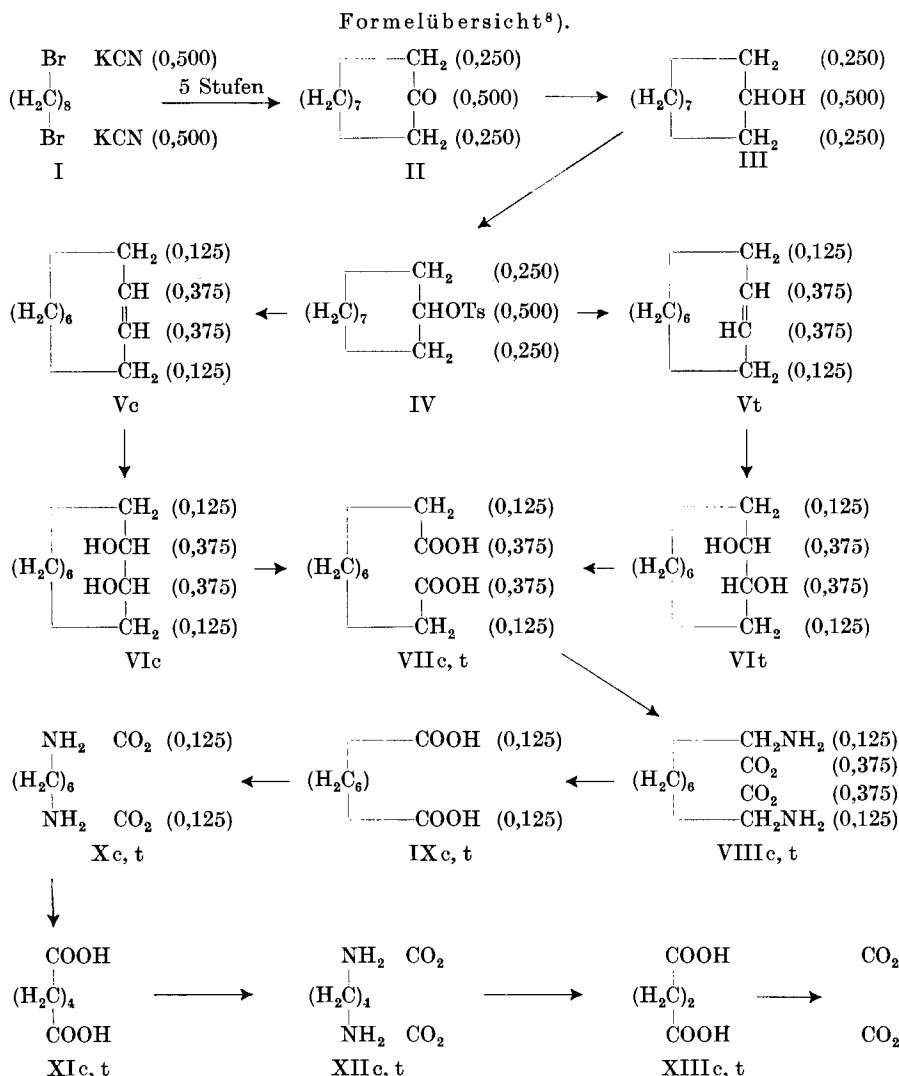
⁴⁾ V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By & J. Würsch, Helv. **38**, 1095 (1955).

⁵⁾ R. Heck & V. Prelog, Helv. **38**, 1541 (1955).

⁶⁾ H. C. Brown & G. Ham, J. Amer. chem. Soc., **78**, 2735 (1956).

⁷⁾ J. D. Roberts, W. Bennett, R. E. McMahon & E. W. Holroyd, Jr., J. Amer. chem. Soc. **74**, 4283 (1952), haben gezeigt, dass die Zugabe von 0,1-m. Alkaliacetat zur wasserfreien Essigsäure die Reaktionsordnung der Solvolyse von Alkyl-p-toluolsulfonaten nicht wesentlich ändert.

decandiole-(1,2) (VIIc, t) isoliert und gesondert zu Sebacinsäure (VIIc, t) oxydiert.



Der systematische Abbau der beiden Sebacinsäure-Präparate zu den entsprechenden 1,4-Diaminobutanen (XIIc, t) wurde nach dem früher eingehend beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die 1,4-Diaminobutan-Präparate gaben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Bernsteinsäuren (XIIIc, t), deren Barium-Salze decarboxyliert

⁸⁾ Die Zahlen in Klammern geben die statistische Verteilung der Radioaktivität bei klassischem Reaktionsverlauf, bezogen auf die Gesamtaktivität 1.000, an.

wurden. Auf diese Weise konnte die Verteilung der Radioaktivität auf die 5 Kohlenstoff-Paare α , β , γ , δ , und ϵ bestimmt werden. Die Ergebnisse der Radioaktivitätsbestimmung sind in Tab. 1, und die daraus berechnete Radioaktivitätsverteilung in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Gemessene Radioaktivität der Abbauprodukte der Sebacinsäure aus cis- und aus trans-Cyclodecen.

| Verbindung | aus cis-Cyclodecen | | aus trans-Cyclodecen | |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | ipm $\cdot 10^{-2}$ / mMol | rel. Radio- aktivität | ipm $\cdot 10^{-2}$ / mMol | rel. Radio- aktivität |
| Sebacinsäure | 17190 | 1,000 | 9785 | 1,000 |
| 2 Mol. Kohlendioxyd | 5403 | 0,314 | 3950 | 0,404 |
| 1,8-Di-benzoylamino-octan . | 11110 | 0,647 | 5671 | 0,580 |
| Korksäure | 5785 | 1,000 | 1016 | 1,000 |
| 2 Mol. Kohlendioxyd | 1615 | 0,280 | 345 | 0,340 |
| 1,6-Di-benzoylamino-hexan . | 3798 | 0,656 | 632 | 0,623 |
| Adipinsäure | 1034 | 1,000 | 274 | 1,000 |
| 2 Mol. Kohlendioxyd | 271 | 0,262 | 63 | 0,230 |
| 1,4-Di-benzoylamino-butan . | 721 | 0,696 | 201 | 0,734 |
| Bernsteinsäure | 341 | 1,000 | 194 | 1,000 |
| 2 Mol. Kohlendioxyd | 140 | 0,411 | 74 | 0,382 |

Tabelle 2.

Verteilung der Radioaktivität in der Sebacinsäure.

K: berechnet ohne Hydrid-Verschiebung.

E cis: gefunden in der Sebacinsäure aus cis-Cyclodecen.

E trans: gefunden in der Sebacinsäure aus trans-Cyclodecen.

| C-Atome | K | E cis | E trans |
|---|-------|-------|---------|
| COOH COOH α | 0,750 | 0,353 | 0,420 |
| CH ₂ CH ₂ β | 0,250 | 0,222 | 0,218 |
| CH ₂ CH ₂ γ | 0,000 | 0,129 | 0,096 |
| CH ₂ CH ₂ δ | 0,000 | 0,122 | 0,111 |
| CH ₂ —CH ₂ ϵ | 0,000 | 0,174 | 0,155 |

Da die Radioaktivität des bei der *Schmidt'schen* Reaktion erhaltenen Kohlendioxyds erfahrungsgemäss etwas zu niedrig ist, wurde zur Berechnung der Radioaktivitätsverteilung immer die Radioaktivität des Di-benzoylamino-alkans verwendet.

Ein Muster des nichtradioaktiven cis-Cyclodecens wurde in wasserfreier deuterierter Essigsäure, CH_3COOD , mit Natrium-p-toluolsulfonat und wasserfreiem Natriumacetat unter den Bedingungen, welche bei der präparativen Solvolyse des radioaktiven Cyclodecyl-p-toluolsulfonates verwendet worden waren. Im zurückgewonnenen Cyclodecen wurde massenspektrometrisch der Deuterium-Gehalt bestimmt und gefunden, dass er sich von demjenigen des Ausgangsmaterials kaum unterscheidet. Man kann daraus schliessen, dass die durch Solvolyse entstandenen Cyclodecene unter den angewandten Solvolysebedingungen nicht durch Anlagerung von Wasserstoff-Ionen Carbenium-Ionen liefern, wodurch sich die durch Solvolyse erzeugte ursprüngliche Radioaktivitätsverteilung ändern würde.

Diskussion der Ergebnisse.

In Fig. 1 ist die Verteilung der Radioaktivität in cis- und trans-Cyclodecen, die durch Solvolyse von Cyclodecyl-p-toluolsulfonat erhalten worden ist, zusammen mit derjenigen in Cyclodecanol und cis-Cyclodecen aus der Desaminierung von Cyclodecylamin mit salpetriger Säure graphisch dargestellt.

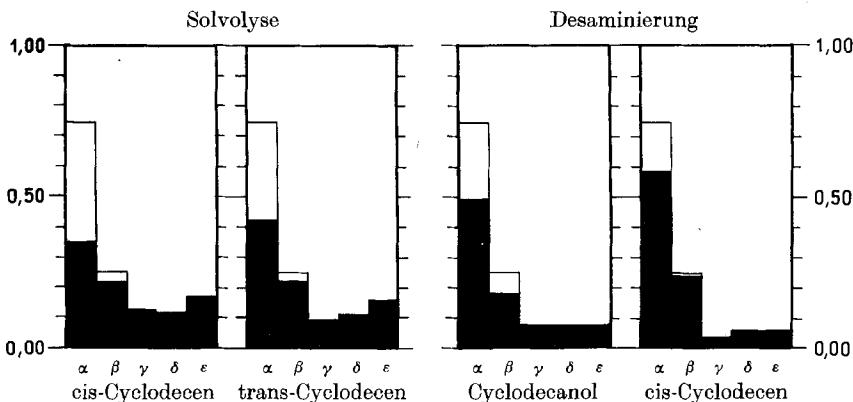


Fig. 1.

Die Verteilung der Radioaktivität in cis- und trans-Cyclodecen, die durch Solvolyse entsteht, ist deutlich, aber nicht wesentlich verschieden. Dagegen ist der Anteil der nichtklassischen Reaktion bei der Solvolyse viel grösser als bei der Desaminierung. Zu einem ähnlichen Ergebnis führte auch der Vergleich der Solvolyse der Norbornyl-benzolsulfonate mit der Desaminierung des Norbornylamins durch *J. D. Roberts, C. C. Lee & W. H. Saunders, Jr.*⁹⁾. Diese diskutieren auch die möglichen Ursachen im Verhalten des auf verschiedenen Reaktions-

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 4501 (1954). Vgl. dazu auch *R. Huisgen & C. Rüchardt*, Liebigs Ann. Chem. **601**, 1 (1957).

wegen erhaltenen Carbonium-Ions, auf die wir in einer späteren Mitteilung zurückkommen möchten.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist das ausgeprägte Minimum von Radioaktivität bei Kohlenstoff-Paaren γ bzw. δ . Ein solches Minimum bildet einen eindeutigen Beweis dafür, dass bei der Solvolyse des Cyclodecyl-p-toluolsulfonates die 1,5- und 1,6-Hydrid-Verschiebungen eine wesentliche Rolle spielen, da es nicht möglich ist, die Ausbildung eines solchen Minimums durch 1,2-, 1,3- oder 1,4-Hydrid-Verschiebungen allein zu erklären⁴⁾.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung* danken wir für die Unterstützung.

Experimenteller Teil¹⁰⁾.

Cyclodecanol-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] (III). Das als Ausgangsmaterial benötigte Cyclodecanon-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] (II) wurde nach dem früher beschriebenen Verfahren⁴⁾ hergestellt. Das rohe, durch Reduktion von 2-Hydroxycyclodecanon-(1)-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] mit Zink und Salzsäure erhaltene Keton⁴⁾, wurde über das Semicarbazon gereinigt. 1,055 g rohes Reduktionsprodukt lieferten mit überschüssiger methanolischer Semicarbazidacetat-Lösung, nach Umkristallisation aus Methanol, 1,240 g Semicarbazon vom Smp. 198—200°, welche man im Wasserdampfstrom mit 6 g Phtalsäureanhydrid zersetzte. Die Pentan-Auszüge des Destillates wurden mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über eine *Vigreux*-Kolonne eingedampft. Es blieben 0,900 g farbloses Öl zurück, das man in 10 cm³ abs. Äther unter Röhren in eine Lösung von 0,400 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 cm³ abs. Äther bei Zimmertemperatur tropfen liess. Das Reaktionsgemisch wurde ½ Std. zum Sieden erhitzt und dann mit wenig Äthylacetat versetzt, um das überschüssige Reagens zu zerstören. Nach Zugabe von 20 cm³ einer 20-proz. Natriumkaliumtartrat-Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Durch Eindampfen der mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Äther-Auszüge und Destillation in einem „kalten Finger“ im Wasserstrahlvakuum bei 125—130° Badtemperatur liessen sich 0,888 g Cyclodecanol-[1,2- $^{14}\text{C}_2$] vom Smp. 41—41,5° erhalten.

p-Toluolsulfonat IV. Der radioaktive Alkohol, 0,294 mC enthaltend, wurde mit inaktivem Cyclodecanol so verdünnt, dass das Gemisch 2,433 g wog. Diese wurden in 30 cm³ abs. Pyridin unter Kühlung mit Eis langsam mit 3,58 g frisch umkristallisiertem p-Toluolsulfochlorid versetzt und 14 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Darauf gab man unter Kühlung und Schütteln mit Eis 180 cm³ eiskaltes Wasser hinzu, wobei das p-Toluolsulfonat auskristallisierte. Der Kristallkuchen wurde auf einer Glasfritte gesammelt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann in Äther gelöst. Die ätherische Lösung wurde in einer 250-cm³-Ampulle eingedampft, der Rückstand in 120 cm³ Pentan bei Zimmertemperatur gelöst und die Hälfte des Pentans im Vakuum entfernt, worauf man 15 Min. auf —80° kühlte. Das kristalline, farblose p-Toluolfonat wurde durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt und 10 Min. im Hochvakuum getrocknet: Ausbeute 3,91 g.

Solvolyse des Cyclodecyl-[1,2- $^{14}\text{C}_2$]-p-toluolsulfonates in wasserfreier Essigsäure. 3,91 g p-Toluolsulfonat wurden sofort nach der Herstellung in 220 cm³ wasserfreiem Eisessig, welcher 1,36 g wasserfreies Natriumacetat enthielt, in einer Ampulle eingeschmolzen und 50 Std. bei 25,0° ± 0,1° stehengelassen. Die essigsäure Lösung wurde dann mit 2,5 l Wasser verdünnt und mehrmals mit Pentan ausgeschüttelt. Die mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat ge-

¹⁰⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

trockneten Pentan-Auszüge hinterliessen beim Eindampfen durch eine *Vigreux*-Kolonne 1,65 g farbloses Öl, welche man unter Rückfluss mit einer Lösung von 0,1 g Lithium-aluminiumhydrid in 50 cm³ abs. Äther behandelte, um das Cyclodecylacetat in Cyclodecanol überzuführen. Das Reaktionsgemisch wurde nach Versetzen mit Eis und 50 cm³ 10-proz. Natriumkaliumtartrat-Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die 1,57 g Öl, welche nach dem Eindampfen der gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Auszüge zurückblieben, wurden an 60 g Aluminiumoxyd (Akt. II bis III) in Pentan-Lösung chromatographiert. Mit Pentan wurden 1,45 g Kohlenwasserstoffe eluiert; mit Pentan-Benzol und Benzol erhielt man 0,05 g eines teilweise kristallisierenden Öls, aus dem 8 mg reines Cyclodecyl-p-nitrobenzoat bereitet werden konnten.

cis- und *trans*-Cyclodecandiol-(1,2) (VIIc, t). 1,44 g Kohlenwasserstoffe, die mit Pentan eluiert wurden, liess man in wenigen cm³ abs. Äther mit 2,66 g Osmium(VIII)-oxyd und einigen Tropfen abs. Pyridin über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der ausgeschiedene, schokoladebraune Niederschlag wurde mit einer Lösung von 7 g Mannit und 7 g Kaliumhydroxyd in 150 cm³ Wasser und 250 cm³ Methylendichlorid geschüttelt, die Methylendichlorid-Schicht abgetrennt, gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Aus dem Rückstand konnten durch Umkristallisieren aus 30 cm³ Benzol 1,04 g *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 139–140° abgetrennt werden. Aus den Mutterlaugen wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd¹¹⁾ und nachfolgendes mehrmaliges verlustreiches Umkristallisieren der Benzol-Äther-Eluate aus Petroläther 0,36 g *trans*-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 51–52° und 0,01 g *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) erhalten.

Sebacinsäure, *cis*-Reihe (VIIc): 1,05 g *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) wurden nach dem früher beschriebenen Verfahren⁴⁾ mit 3,83 g Blei(IV)-acetat und einer Spur Benzoylperoxyd in abs. Benzol im Sauerstoffstrom zu Sebacinsäure oxydiert. Aus den sauren Anteilen des Oxydationsproduktes erhielt man durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser 939 mg Sebacinsäure vom Smp. 129–130°. Aus den Mutterlaugen wurden nach Zugabe von 100 mg reiner inaktiver Sebacinsäure weitere 166 mg erhalten. Die beiden Präparate wurden gemeinsam aus heissem Wasser umkristallisiert.

Zur Analyse wurde ein kleines Muster mit inaktivem Material verdünnt (Verdünnungsfaktor 11,51) und 8 Std. bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{38}O_4$ Ber. C 59,38 H 8,97% Gef. C 59,39; 59,20; 59,31 H 8,95; 8,95; 8,91%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 60560 ipm, Substanz-Aktivität: $1,719 \times 10^6$ ipm/mMol.

Sebacinsäure, *trans*-Reihe (VIIt): Eine analog durchgeführte Spaltung von 360 mg *trans*-Cyclodecandiol-(1,2) mit 1,26 g Blei(IV)-acetat ergab 326 mg rohe Sebacinsäure, die mit insgesamt 167 mg inaktiver Sebacinsäure viermal aus Wasser umkristallisiert wurden; Ausbeute 390 mg, Smp. 129–130°.

Zur Analyse wurde ein Muster mit inaktiver Sebacinsäure verdünnt (Verdünnungsfaktor 10,372) und 8 Std. bei 75° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{10}H_{18}O_4$ Ber. C 59,38 H 8,97% Gef. C 59,56; 59,31; 59,49 H 8,86; 8,83; 8,94%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 34470 ipm, Substanz-Aktivität: $9,785 \times 10^6$ ipm/mMol.

1,8-Diamino-octan, *cis*-Reihe (VIIIc): 1,055 g Sebacinsäure, gelöst in 6,5 cm³ reiner konz. Schwefelsäure, wurden nach dem Standard-Verfahren⁴⁾ mit 2,2 g Natriumazid in Phosgen-freiem Chloroform bei 47–49° nach Schmidt abgebaut und das abgespaltene Kohlendioxyd in Bariumcarbonat übergeführt; Ausbeute 1,791 g (87%).

$Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 95158 ipm, $^{14}CO_2$ -Aktivität: $5,403 \times 10^6$ ipm/2mMol.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis zersetzt und das Chloroform im Vakuum verdampft. Den Rückstand machte man mit 50-proz. Kalilauge alkalisch und extrahierte

¹¹⁾ V. Prelog, K. Schenker & H. H. Günthard, Helv. **35**, 1598 (1952).

¹²⁾ Über die Analyse und Aktivitätsbestimmung vgl. Helv. **38**, 1109, Anm. 1, (1955). Bei den verdünnten Analysenpräparaten ist der Verdünnungsfaktor schon berücksichtigt. Die angegebenen Aktivitäten stellen Mittelwerte von 3 Bestimmungen dar.

die Basen mit Chloroform. Die Chloroform-Auszüge wurden wenige Minuten bei 0° mit Kalilauge getrocknet, filtriert und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das ausgeschiedene Bis-hydrochlorid wurde aus Alkohol umkristallisiert: Ausbeute 938 mg (83%).

Di-benzoyl-Derivat von VIIIc. 22 mg Bis-hydrochlorid löste man in wenig Kalilauge und schüttelte 3 Std. mit einem Überschuss an Benzoylchlorid. Das ausgeschiedene 1,8-Di-benzoylaminooctan schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 172,5—173,5°. Zur Analyse wurde über Nacht bei 70° im Hochvakuum getrocknet. $C_{22}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 74,96 H 8,01% Gef. C 75,01; 75,00; 75,07 H 8,07; 8,07; 8,08% $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 17783 ipm, Substanz-Aktivität: $1,111 \times 10^6$ ipm/mMol.

1,8-Diamino-octan, trans-Reihe (VIIIt): Der Abbau von 387 mg Sebacinsäure in 2,2 cm³ Schwefelsäure und 0,80 g Natriumazid ergab 355 mg (86%). Bishydrochlorid und 666 mg (88%). Bariumcarbonat mit

$Ba^{14}CO_3$ -Aktivität: 69,578 ipm, $^{14}CO_2$ -Aktivität: $3,950 \times 10^5$ ipm/2mMol.

Dibenzoyl-Derivat von VIIIt. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol lag der Smp. bei 172,5—173,5°. Zur Analyse wurde über Nacht bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{22}H_{28}O_2N_2$ Ber. C 74,96 H 8,01% Gef. C 75,28; 75,18; 75,21 H 7,80; 8,01; 7,94% $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾ 9081 ipm, Substanz-Aktivität: $5,671 \times 10^6$ ipm/mMol.

Korksäure, cis-Reihe (IXc): 914 mg 1,8-Diaminoctan-bis-hydrochlorid wurden nach Freisetzen der Base mit 8,42 cm³ n. Natronlauge mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 1,955 g Kaliumpermanganat 8 Std. bei 55° gerührt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das ausgeschiedene Mangan(IV)-oxyd mit Schwefeldioxyd reduziert. Die farblose Lösung säuerte man mit 6-n. Salzsäure an und extrahierte sie nach Sättigung mit Natriumchlorid in einem Flüssigkeitsextraktor 24 Std. mit alkoholfreiem Äther. Der Rückstand nach dem Eindampfen des Äthers wurde in einem „kalten Finger“ sublimiert, wobei man 376 mg farblose Kristalle erhielt. Diese wurden unter Verwendung von insgesamt 191 mg inaktiver Korksäure fünfmal aus Wasser umkristallisiert, Ausbeute 316 mg Korksäure, Smp. 137,5—138,5°. Zur Analyse wurde 8 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

$C_8H_{14}O_4$ Ber. C 55,16 H 8,10% Gef. C 55,00; 55,35; 55,17 H 8,27; 8,18; 8,33% $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 25476 ipm, Substanz-Aktivität: $5,785 \times 10^6$ ipm/mMol.

Korksäure, trans-Reihe (IXt): 324 mg 1,8-Diaminoctan-bis-hydrochlorid lieferten durch Oxydation mit 0,700 g Kaliumpermanganat 212 mg rohe Korksäure, aus der unter Verwendung von insgesamt 215 mg inaktiver Korksäure nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Wasser 255 mg Korksäure, Smp. 138—139° erhalten werden konnten. Zur Analyse wurde 10 Std. im Hochvakuum bei 70° getrocknet.

$C_8H_{14}O_4$ Ber. C 55,16 H 8,10% Gef. C 55,00; 55,15; 55,00 H 8,12; 8,21; 8,14% $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 4475 ipm, Substanz-Aktivität: $1,016 \times 10^5$ ipm/mMol.

1,6-Diaminohexan, cis-Reihe (Xc): Das Kohlendioxyd aus dem Schmidt'schen Abbau von 300 mg Korksäure in 2,5 cm³ konz. Schwefelsäure mit 0,78 g Natriumazid unter Standardbedingungen lieferte 609 mg (89% d. Th.) Bariumcarbonat. $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 28435 ipm, $^{14}CO_2$ -Aktivität: $1,615 \times 10^6$ ipm/2mMol.

Das Reaktionsgemisch nach dem Abbau behandelte man mit Eis und befreite es im Vakuum von Chloroform. 90% der erhaltenen Lösung alkalierte man vorsichtig mit konz. Kalilauge und destillierte das Diamin mit Wasserdampf. Das Diamin, das sich in den ersten 450 cm³ des Destillates befand, verbrauchte bei der Titration mit Methylorange als Indikator insgesamt 2,91 cm³ n. Salzsäure. Die mit einem Überschuss von Salzsäure angesäuerte Lösung wurde bei einer Temperatur unter 40° im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus abs. Alkohol umkristallisiert, wodurch man 276 mg (90%) 1,6-Diaminohexan-bis-hydrochlorid erhielt.

Dibenzoyl-Derivat von Xc. 10% der schwefelsauren Lösung des Diamins wurde mit verd. Kalilauge vorsichtig alkalisch gemacht, kurz mit einem Überschuss an Benzoyl-

chlorid erwärmt und 3 Std. geschüttelt. Das ausgefallene Di-benzoyl-Derivat wurde dreimal aus Methanol umgelöst und über Nacht bei 80° im Hochvakuum getrocknet, Smp. 159–160°. Zur Analyse wurde über Nacht bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 74,04 H 7,46% Gef. C 74,20; 74,30; 74,00 H 7,55; 7,54; 7,54%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 6690 ipm, Substanz-Aktivität: $3,798 \times 10^5$ ipm/mMol.

1,6-Diaminohexan, trans-Reihe (Xt): Der Abbau von 240 mg Korksäure mit 625 mg Natriumazid, 2 cm³ Schwefelsäure und Phosgen-freiem Chloroform wurde auf analoge Weise wie in der cis-Reihe ausgeführt. Das aus dem abgespaltenen Kohlendioxyd erhaltene Bariumcarbonat wog 527 mg (97% d. Th.).

$Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 6078 ipm, $^{14}CO_2$ -Aktivität: $3,45 \times 10^5$ ipm/2mMol.

92% des erhaltenen Reaktionsgemisches gaben bei der Aufarbeitung 223 mg (93%) 1,6-Diaminohexan-bis-hydrochlorid, welche für den weiteren Abbau verwendet wurden.

Dibenzoyl-Derivat von Xt. Die aus 8% des Reaktionsgemisches hergestellte Verbindung schmolz nach dreimaligem Umlösen aus Methanol bei 158,5–159,5°. Zur Analyse wurde 10 Std. bei 80° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ Ber. C 74,04 H 7,46% Gef. C 74,17; 74,19; 74,31 H 7,54; 7,42; 7,48%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 1113 ipm, Substanz-Aktivität: $6,32 \times 10^4$ ipm/mMol.

Adipinsäure, cis-Reihe (XIc): Aus 276 mg 1,6-Diaminohexan-bis-hydrochlorid wurde mit 2,92 cm³ n. Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und 6 Std. bei 55° unter Röhren mit gesättigter wässriger Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Die Aufarbeitung ergab nach dem Eindampfen des ätherischen Auszuges 157 mg Rückstand, die mit insgesamt 117 mg inaktiver Adipinsäure fünfmal aus reinem Äthylacetat umkristallisiert wurden; Ausbeute 142 mg, Smp. 148,5–149,5°. Zur Analyse wurde die Säure 24 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,50; 49,12; 49,06 H 6,78; 6,85; 6,72%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 6071 ipm, Substanz-Aktivität: $1,034 \times 10^5$ ipm/mMol.

Adipinsäure, trans-Reihe (XIIt): Aus 223 mg 1,6-Diaminohexan-bis-hydrochlorid wurden durch Oxydation mit Kaliumpermanganat 120 mg rohe Adipinsäure erhalten, welche man unter Verwendung von insgesamt 83 mg inaktiver Adipinsäure fünfmal aus reinem Äthylacetat umkristallisierte; Ausbeute 120 mg, Smp. 148–149°. Zur Analyse wurde 20 Std. im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,31 H 6,90% Gef. C 49,44; 49,50; 49,19 H 6,90; 7,02; 6,88%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 1609 ipm, Substanz-Aktivität: $2,74 \times 10^4$ ipm/mMol.

1,4-Diaminobutan, cis-Reihe (XIIc): 128 mg Adipinsäure wurden unter den für den Abbau von Sebacinsäure und Korksäure verwendeten Bedingungen mit 420 mg Natriumazid, 1,1 cm³ konz. Schwefelsäure und Phosgen-freiem Chloroform abgebaut. Aus dem abgespaltenen Kohlendioxyd erhielt man 271 mg (79%) Bariumcarbonat.

$Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 4764 ipm, $^{14}CO_2$ -Aktivität: $2,71 \times 10^4$ ipm/2mMol.

75% des Reaktionsgemisches gaben bei der üblichen Aufarbeitung 50 mg 1,4-Diaminobutan-bis-hydrochlorid, welches zur Oxydation mit Kaliumpermanganat verwendet wurde.

Di-benzoyl-Derivat von XIIc. 25% des Reaktionsgemisches wurden benzoyliert und das erhaltene Derivat dreimal aus Alkohol-Benzol umkristallisiert, Smp. 178–179°. Zur Analyse wurde 15 Std. bei 70° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 72,95 H 6,80% Gef. C 73,15; 73,20; 73,11 H 6,71; 6,64; 6,78%
 $Ba^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 1410 ipm, Substanz-Aktivität: $7,21 \times 10^4$ ipm/mMol.

1,4-Diaminobutan, trans-Reihe (XIIt): 104 mg Adipinsäure lieferten beim Abbau mit 335 mg Natriumazid und 1,5 cm³ konz. Schwefelsäure 218 mg (78%) Bariumcarbonat.

$Ba^{14}CO_3$ -Aktivität: 1115 ipm, $^{14}CO_2$ -Aktivität: $6,33 \times 10^3$ ipm/2mMol.

75% des Reaktionsgemisches wurde wieder zur Herstellung des 1,4-Diaminobutan-bis-hydrochlorides verwendet, von dem 39 mg erhalten werden konnten.

Di-benzoyl-Derivat von XII t: aus den übrigen 25% des Reaktionsgemisches auf übliche Weise hergestellt. Zur Analyse wurde dreimal aus Alkohol-Benzol umgelöst und über Nacht bei 75° im Hochvakuum getrocknet; Smp. 178—179°.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ Ber. C 72,95 H 6,80% Gef. C 72,99; 73,25; 73,09 H 6,76; 6,61; 6,61% $^{14}CO_3$ -Aktivität¹²⁾: 394 ipm, Substanz-Aktivität: $2,01 \times 10^4$ ipm/mMol.

Bernsteinsäure, cis-Reihe (XII 1c): 50 mg rohes 1,4-Diaminobutan-bis-hydrochlorid wurden mit 6,2 cm³ 0,1-n. Natronlauge versetzt und unter Röhren mit einer konz. wässerigen Lösung von 157 mg Kaliumpermanganat 8 Std. bei 55° oxydiert. Die übliche Aufarbeitung ergab 15 mg eines Rohproduktes, die unter Zuhilfenahme von insgesamt 127 mg inaktiver Bernsteinsäure nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthylacetat 70 mg reine Bernsteinsäure vom Smp. 184—185° lieferten. Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur 24 Std. im Hochvakuum getrocknet.

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,68 H 5,12% Gef. C 40,92; 40,75 H 5,19; 5,13% $^{14}CO_2$ -Aktivität¹³⁾: 8535 ipm, Substanz-Aktivität: $3,41 \times 10^4$ ipm/mMol.

Bernsteinsäure, trans-Reihe (XII 1t): Aus 39 mg 1,4-Diaminobutan-bishydrochlorid liessen sich durch Oxydation mit 123 mg Kaliumpermanganat 18 mg Rohprodukt erhalten. Daraus wurden mit Hilfe von insgesamt 83 mg inaktiver Bernsteinsäure nach dreimaligem Umlösen aus Äthylacetat 62 mg reine Bernsteinsäure vom Smp. 184—185° gewonnen. Zur Analyse wurde wie in der cis-Reihe getrocknet.

$C_4H_6O_4$ Ber. C 40,68 H 5,12% Gef. C 40,90; 40,84 H 5,16; 5,22% $^{14}CO_2$ -Aktivität¹³⁾: 4837 ipm, Substanz-Aktivität: $1,94 \times 10^4$ ipm/mMol.

Herstellung¹⁴⁾ und Pyrolyse von Bariumsuccinat. 60 mg Bernsteinsäure der cis-Reihe wurden in 3 cm³ Wasser mit der äquimolekularen Menge einer konz. Bariumchlorid-Lösung versetzt. Die Lösung wurde mit verd. Ammoniak auf pH 7—7,5 gebracht und durch Zugabe des zweifachen Volumens Alkohol gefällt. Nach Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen im Vakuum erhielt man 119 mg (93% d. Th.) Bariumsuccinat. Auf analoge Weise gaben 50 mg Bernsteinsäure der trans-Reihe 100 mg (93% d. Th.) Bariumsuccinat.

Die Pyrolyse des Bariumsuccinats, das in einem Platin-Schiffchen eingewogen wurde, führte man in einem Pyrex-Glasrohr aus, das an eine Vakuum-Linie angeschlossen war. Man verdrängte zuerst die Luft mit Stickstoff und evakuierte die Vakuum-Linie auf 0,001 Torr. Das Barium-Salz erhitzte man in einem Metallbad 1 Std. auf 500° \pm 20° und fing die flüchtigen Reaktionsprodukte in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle auf. Das Reaktionsgefäß wurde dann an das Vakuum-System der mikroanalytischen Verbrennungsapparatur¹⁵⁾ angeschlossen, evakuiert und das Bariumcarbonat mit konz. Schwefelsäure zerstört. Die Ausbeute an Kohlendioxyd wurde manometrisch gemessen und darauf die Radioaktivität bestimmt.

58,2 mg Bariumsuccinat des cis-Reihe lieferten 3,18 mg (32%) Kohlendioxyd. $^{14}CO_2$ -Aktivität¹³⁾: 6891 ipm/mMol.

58,5 mg Bariumsuccinat der trans-Reihe lieferten 3,23 mg (32%) Kohlendioxyd. $^{14}CO_2$ -Aktivität¹³⁾: 3684 ipm/mMol.

Behandlung von cis-Cyclodecen mit wasserfreier deuterierter Essigsäure, CH_3COOD . 457 mg reines cis-Cyclodecen (Atom-% D: 0,017) und 655 mg wasserfreies Natrium-p-toluolsulfonat wurden mit 16 cm³ CH_3COOD , welche 90 mg wasserfreies

¹³⁾ Zur Aktivitätsmessung wurde das Kohlendioxyd aus der trockenen Verbrennung mit flüssiger Luft in Bernstein-Ballentine-Proportionalzählrohre [W. Bernstein & R. Ballentine, Rev. sci. Instr. **21**, 158 (1950)] kondensiert und nach Auffüllen mit Argon-Methanzahlgas 9:1 auf Atmosphärendruck mit einem 182-X-Nuclear-Chicago-Ampli-Count-Scaler ausgezählt.

¹⁴⁾ M. Kushner & S. Weinhouse, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3558 (1949).

¹⁵⁾ R. C. Anderson, Y. Delabarre & A. A. Bothner-By, Anal. Chemistry **24**, 1298 (1952).

Natriumacetat enthielt, 55 Std. bei $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgte analog derjenigen des Reaktionsgemisches nach der Solvolyse. Zur Analyse wurde das Cyclodecen im Wasserstrahlvakuum destilliert; Ausbeute 415 mg (91% d. Th.).

$C_{10}H_{18}$ Ber. C 86,87 H + D 13,13% Gef. C 86,78 H + D 12,88%
Atom-% D¹⁶): gef. 0,025.

Zusammenfassung.

Aus Cyclodecanon-[1,2-¹⁴C₂] (II)⁴) wurde das Cyclodecanol-[1,2-¹⁴C₂]-p-toluolsulfonat (IV) hergestellt. Das aus dem letzteren durch Solvolyse in wasserfreier Essigsäure erhaltene Gemisch von eis- und trans-Cyclodecen (Vc, t), welches das Hauptreaktionsprodukt darstellt, oxydierte man mit Osmium(VIII)-oxyd zu den entsprechenden Cyclodecadiolen-(1, 2) (VIc, t). Der systematische Abbau dieser beiden Verbindungen erlaubte die Radioaktivitätsverteilung in den stereoisomeren Cyclodecenen festzustellen. Die Ergebnisse zeigen, dass ein grosser Teil der Solvolyse transanular unter 1,5- bzw. 1,6-Hydrid-Verschiebung verläuft.

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

¹⁶) Zur Bestimmung des Deuterium-Gehaltes wurde das bei der trockenen Verbrennung¹⁵) erhaltene Wasser nach *D. H. W. Den Boer & W. A. J. Borg*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **71**, 120 (1952), mit amalgamiertem Magnesium bei 450° reduziert und das entstehende Wasserstoff-Deuterium-Gemisch mit einem *Consolidated-Nier-Isotope-Ratio Mass Spectrometer Model 21-201* analysiert.

58. Über die Glykoside von *Bowiea volubilis Harvey*¹⁾.

9. Mitteilung.

Glykoside und Aglycone, 173. Mitteilung²⁾
von A. Katz³⁾.

(26. I. 57.)

Im Hinblick auf Versuche zur Abklärung der Konstitution von Bovosid D interessierte uns die partielle Dehydrierung der Hydroxymethylgruppe C-19 in Steroiden zur Aldehydgruppe. Eine solche Dehydrierung wurde von *M. Ehrenstein et al.*⁴⁾ an $3\beta, 5, 19$ -Trihydroxy-

¹⁾ 8. Mitt.: *A. Katz*, Experientia **12**, 285 (1956).

²⁾ 172. Mitt.: *R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **40**, 305 (1957).

³⁾ Herr W. Zürcher war bei der Ausführung der Experimente in gewissenhafter und geschickter Weise behilflich.

⁴⁾ *M. Ehrenstein, A. R. Jonsohn, P. C. Olmsted, V. I. Vivian & M. A. Wagner*, J. org. Chemistry **15**, 264 (1950).