Bei der Einwirkung von Äthylbromid auf Cyclopentadien in flüssigem Ammoniak erhielten wir Äthylcyclopentadien in einer Ausbeute von ca. 20% und bei Verwendung von Äthyljodid von ca. 30 Prozent.

In analoger Weise wurde mit 1,2-Dibromäthan durch direkte Alkylierung Spiro-[2.4]-heptadien-(4.6)^{4, 5} in etwa 60-proz. Ausbeute erhalten.

Experimenteller Teil

Äthylcyclopentadien⁴

Zu 0,8 l flüssigem NH_3 läßt man bei -50° unter Rühren 66 g (1 Mol) frisch dest. Cyclopentadien langsam fließen. Die Lösung färbt sich allmählich tiefgrün. Nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Rühren werden unter ständigem Rühren 109 g (1 Mol) Äthylbromid zugetropft, noch 2 Stdn. gerührt und 12 Stdn. im Kältebad gehalten. Nach Zugabe von 200 ml Äther läßt man NH_3 bei Zimmertemperatur verdampfen. Der Rückstand wird im Scheidetrichter von der wäßrigen Phase getrennt, mehrmals mit

Wasser gewaschen, gut über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Man erhält ca. 20 g (= 21% d. Th.) Äthylcyclopentadien vom Sdp. $98-104^\circ$, n_D^{20} 1,4595⁴.

Bei Verwendung von Äthyljodid an Stelle des Bromids konnten im 0,5-Mol-Ansatz 15 g Äthylcyclopentadien, entsprechend 31% d. Th., erhalten werden.

Spiro-[2.6]-heptadien-(4.6)⁶

Zu 0,5 l flüssigem NH_3 läßt man ohne äußere Kühlung 33 g (0,5 Mol) Cyclopentadien unter Rühren fließen und tropft nach halbstdg. Rühren 94 g (0,5 Mol) 1,2-Dibromäthan hinzu. Nach weiterem $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen und Zugabe von 200 ml Äther wird das ausgeschiedene, bräunlich gefärbte NH_4Br abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand über eine wirksame Kolonne bei 90 Torr unter guter Kühlung der Vorlage destilliert. Es werden erhalten 28 g (60% d. Th.) vom Sdp.₉₀ $52-53^\circ$; n_D^{20} 1,5000.

⁴ Vgl. auch I. c. 1, 6.

⁵ Nomenklatur lt. Ring-Index, 1960; bisher als Spiro-(4.2)-heptadien-(2.4) bzw. als Spiro-(2.4)-heptadien-(1.3) bezeichnet.

⁶ R. RIEMSCHEIDER, E. REICHELT u. E. B. GRABITZ, Mh. Chem. **91**, 812 [1960].

Über die Oxydation von Cyclododecanol, Cyclododecanon und Cyclododecanonoxim

Von OTTO VON SCHICKH, FRITZ URBANEK und
HORST METZGER

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-
Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

(Z. Naturforschg. **18 b**, 980 [1963]; eingegangen am 13. September 1963)

Im Rahmen einer Untersuchung über die Oxydation von leicht zugänglichen Derivaten des Cyclododecans machten wir u. a. folgende Beobachtungen:

Durch Behandeln von Cyclododecanol mit 53-proz. Salpetersäure in Gegenwart von Vanadiumpentoxid bei 95°C wurde in 88-proz. Ausbeute Decandicarbonsäure erhalten. Ohne den Zusatz von Vanadiumpentoxid liegt die Ausbeute selbst mit 70-proz. Salpetersäure nur bei 70% d. Theorie¹.

Das z. B. aus Cyclododecan durch Luftoxydation² oder aus Cyclododecanonoxim durch saure Verseifung³ erhältliche Cyclododecanon wird am besten mit 70-proz. Salpetersäure bei $65-70^\circ\text{C}$ zu Decandicarbonsäure (50% d. Th.) und niedrigeren Säuren oxydiert¹. Bei geringeren Salpetersäurekonzentrationen, z. B. mit 54-proz. Säure, läßt sich als weiteres Umsetzungsprodukt in etwa 25-proz. Ausbeute eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$

vom Schmp. $70-71^\circ\text{C}$ isolieren, der wir nach dem chemischen Verhalten und den IR- und Kernresonanzspektren die Konstitution eines α,α -Dinitrocyclododecanons (I) zuordnen:

Cyclododecanonoxim schließlich, das ja z. B. durch Photooximierung von Cyclododecan mit Nitrosylchlorid leicht erhältlich ist⁴, gibt mit 70-proz. Salpetersäure bei $60-70^\circ\text{C}$ in Gegenwart von 50-proz. Schwefelsäure neben 50% d. Th. an Decandicarbonsäure eine Verbindung der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ vom Schmp. $64-65^\circ\text{C}$ (etwa 15% d. Th. Ausbeute), der nach den IR- und Kernresonanzspektren die Konstitution eines 1,1-Dinitrocyclododecans (II) zukommt.

Die Oxydation des Oxims mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat in saurer Lösung führt neben Harzen zu Cyclododecanon (78% bzw. 89% d. Th.). In alkalischem Medium erhält man mit Kaliumpermanganat neben nichtumgesetztem Oxim Decandicarbonsäure (6% d. Th.) und Cyclododecanon (11% d. Th.)⁵.

¹ Vgl. hierzu a. FP 1 244 248 (2. 3. 59/12. 9. 60), Esso Research, K. H. WIESE u. S. B. LIPPINCOTT; L. I. ZACHARKIN u. Mitarbb., Izv. Akad. SSSR **1961**, 1908.

² DAS 1 111 177 (31. 7. 59/20. 7. 61), Rhône-Poulenc, R. V. J. ACHARD u. P. LAFONT.

³ DBP 1 080 102 (9. 1. 59/21. 4. 60), BASF, O. v. SCHICKH u. H. METZGER.

⁴ DBP 1 079 036 (30. 5. 58/7. 4. 60), BASF, O. v. SCHICKH u. H. METZGER.

⁵ Vgl. a. DBP 1 078 570 (9. 1. 59/31. 3. 60), BASF, O. v. SCHICKH u. H. METZGER.