

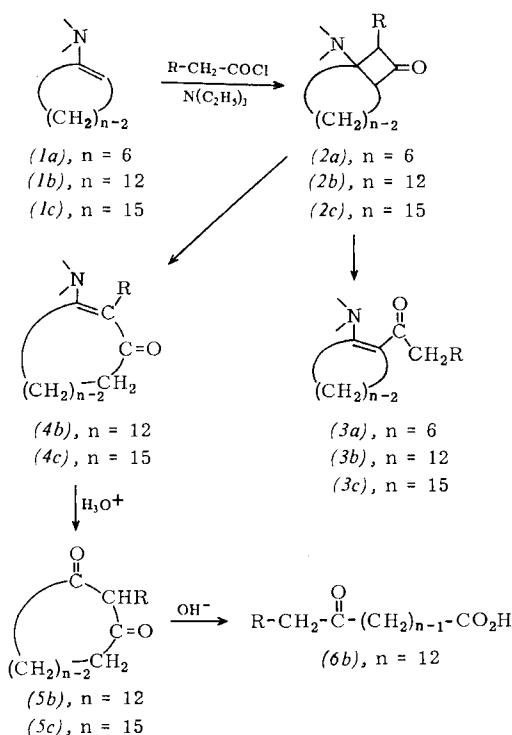
Synthese von Cyclotetradecan-1,3-dionen durch Ringerweiterung [1]

Von Dr. H. J. Buysch und Prof. Dr. S. Hünig

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

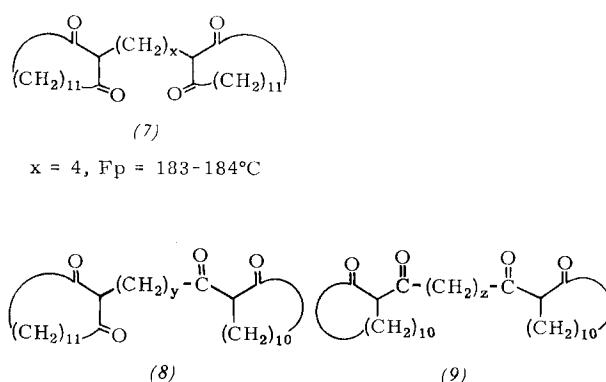
Die Acylierung tert. Enamine mit aliphatischen Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin verläuft über Ketene, die im Fall von Aldehyden abgeleiteter Enamine zu isolierbaren Cyclobutanon-Derivaten addiert werden [2]. Die leichte Öffnung des Cyclobutanringes führt zu Acyl-enaminen [2]. Beim 1-Morpholinocyclohex-1-en (*1a*) ist die Zwischenstufe (*2a*) im Reaktionsmedium kurze Zeit nachweisbar ($\nu_{C=O} = 1770$ bis 1780 cm^{-1}), aber nur (*3a*) [3] lässt sich fassen [2a].

Wir fanden jetzt, daß das aus 1-Morpholinocyclododec-1-en (*1b*) intermediär entstehende (*2b*) spontan auf zwei Wegen isomerisiert: Man erhält (*3b*) und durch Ringerweiterung um zwei Kohlenstoffatome (*4b*). Aus diesem bilden sich bei saurer Hydrolyse Cyclotetradecan-1,3-dione (*5*) (Ausbeuten: R=H ca. 20 %, R=Alkyl ca. 80 %), die sich über ihre Cu-Chelate reinigen lassen.



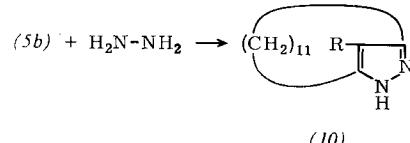
Bei der Säurespaltung mit Alkali entstehen aus (5) die Ketosäuren (6), während 2-Acylcyclododecanone^[4] vorwiegend den Acylrest verlieren.

Die Ringerweiterung bei der Reaktion von (1b) mit Acylchloriden macht verständlich, wieso sich diese Reaktion zur Verlängerung von Monocarbonsäuren um 12 Kohlenstoff-



atome (Ausbeute 70 bis 75 %) und von Dicarbonsäuren ab C₈ um 24 Kohlenstoffatome (Ausbeute 40 bis 50 %) eignet [5]. Aus (1b) und Dicarbonsäuredichloriden [C₈, C₁₀, C₂₂, C₃₂] erhielten wir mit 50 bis 60 % Ausbeute die (5) entsprechenden Tetraketone (7) [$\lambda = 4, 6, 18, 28$], deren Struktur aus der einheitlichen alkalischen Ringspaltung zu Diketodicarbonsäuren folgt. Nebenprodukte bei der Bildung von (7) sind die Verbindungen (8) und (9). Bei der alkalischen Spaltung von (8) entstehen ein Ketosäuregemisch und Cyclododecanon (> 10 % Ausbeute), während das Tetraketon (9) Cyclododecanon mit ca. 70 % Ausbeute ergibt.

Zur Charakterisierung der Verbindungen (5) und (7) bis (9) eignen sich die mit Hydrazin entstehenden Pyrazole, z. B. (10).



Laufende Versuche sollen den Gültigkeitsbereich der Ringerweiterungsreaktion klären. Die Reaktionsfolge wurde inzwischen für (5b), R = H und CH₃, reproduziert und auf (1c) übertragen, dessen Ring zum Cycloheptadecan-1,3-dion (5c) erweitert wird [6].

Eingegeben am 26. Oktober 1965 [Z. 100]

- [1] 11. Mitteilung über Synthesen mit Enaminen. — 10. Mitteilung: *S. Hünig u. M. Salzwedel*, Chem. Ber., im Druck.

[2] a) *G. Opitz u. M. Kleemann*, Liebigs Ann. Chem. 665, 115 (1963). — b) *G. Opitz u. F. Zimmermann*, ibid. 662, 178 (1963). — c) *R. H. Hasek u. J. C. Martin*, J. org. Chemistry 26, 4775 (1961); 28, 1468 (1963). — d) *G. A. Berchtold, G. R. Harvey u. G. E. Wilson*, ibid. 26, 4776 (1961).

[3] Die Formel gibt über die Ringgröße, nicht dagegen über die Lage der Doppelbindung Auskunft.

[4] Zum Beispiel aus der Acylierung des Keton-enolats. Vgl. *Ch. R. Hauser u. B. O. Linn*, J. Amer. chem. Soc. 78, 6606 (1956).

[5] *H. J. Buysch*, Dissertation, Universität Würzburg, 1963: Monocarbonsäuren C₁₅, C₁₈, C₂₄, C₃₀; Dicarbonsäuren C₃₂, C₃₄, C₄₆, C₅₆. — Zur Methode vgl. *S. Hünig, E. Lücke u. W. Brenninger*, Org. Synth. 43, 34 (1963). — *C. Wakselman*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 260, 5056 (1964), hat nach diesem Verfahren n-Heptacontandsäure aufgebaut.

[6] *A. Kirrmann u. C. Wakselman*, persönliche Mitteilung; *C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* 261, 759 (1965).

Zum elektronischen Effekt des Phosphors in para-phosphorsubstituierten Dimethylanilinen

Von Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Phosphorhaltige Substituenten sollten im Fall von 3d-Orbitalbeteiligung gegenüber einem aromatischen Ring Elektronenacceptor-Qualitäten besitzen. Einen derartigen Effekt hatten wir überraschend stark^[1] an Dimethylanilinen mit p-Phosphonium- (1), p-Phosphinyl- (2), p-Thiophosphinyl- (3) und p-Phosphino-Gruppen (4)^[2] UV-spektroskopisch durch bathochrome Verschiebung der Dimethylanilin-Hauptbande entdeckt^[3] und bei den Phosphorverbindungen (5)–(7) mit (–)-M-Substituenten^[4] in den pK-Werten der Säuren (5a)–(7a), 1R-spektroskopisch in der Frequenz (bei (6e) auch durch die Intensität) der Valenzschwingung des (–)-M-Substituenten sowie in (6f) und (7f) NMR-spektroskopisch in der Lage des Signals des Formyl-Protons wiedergefunden^[5].

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden führen in beiden Verbindungsreihen nicht zu unmittelbar vergleichbaren Aussagen; um die Ergebnisse bei den P-substituierten Dimethylanilinen (1) bis (4) mit einer unabhängigen Methode zu überprüfen und den Anschluß an die Verbindungen (5) bis

	Verbindung	Gruppen
(1)	$\left[\{p-(CH_3)_2N-C_6H_4\}_n R^{1-3-n} PR^2 \right]^\oplus Hal^-$	$R^1 = C_6H_5$, bei $n = 1$ auch CH_3 $R^2 = \text{Alkyl}$, bei $n = 3$ auch $p-(CH_3)_2N-C_6H_4$ $Hal = Br, J$
(2)	$\{p-(CH_3)_2N-C_6H_4\}_n R^{1-3-n} PX$	$X = O, R^1 = C_6H_5$, bei $n = 1$ auch CH_3
(3)	$\{p-(CH_3)_2N-C_6H_4\}_n (C_6H_5)_{3-n} P$	$X = S, R^1 = C_6H_5$
(4)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2P$	
(5)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2P$	$A = (a): COOH$ (b): $COOCH_3$ (c): $CON(CH_3)_2$
(6)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2PX$	$X = O$ (d): $COCH_3$ (e): CN (f): CHO
(7)	$p-A-C_6H_4(C_6H_5)_2PS$	$X = S$ (g): NO_2

(7) zu gewinnen, bestimmten wir in den Verbindungen (1) bis (4) durch potentiometrische Titration in Chloroform/Eisessig (2:1) bei $20 \pm 1^\circ C$ mit 0,02 N $HClO_4$ in Eisessig die Halbneutralisationspotentiale (HNP)^[6] der Protonierung der Dimethylamino-Gruppen und daraus die Hammett-Konstanten σ' der phosphorhaltigen p-Substituenten (vgl. Tabelle). Zur Umrechnung von HNP in σ' diente Gl. (1), die aus den unter gleichen Bedingungen bestimmten Halbneutralisationspotentialen von Vergleichssubstanzen mit bekanntem σ' ^[10] durch Approximation nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate am Polynom 1. Grades gewonnen wurde.

$$\sigma' = 5,30 \cdot 10^{-3} \text{ HNP} + 3,47 \quad (1)$$

Mehrere $(CH_3)_2N$ -Gruppen in einer Moleköl wurden bei der Titration stets gemeinsam erfaßt (ein Potentialsprung; Äquiv.-Gew. = 1/n Mol.-Gew.). Die Titration der Phosphine (4) wurde nicht durch Protonierung des Phosphors^[7] gestört. Für drei P-Substituenten stehen Vergleichszahlen für σ' aus der alkalischen Spaltung der entsprechend substituierten Benzyl-trimethylsilane zur Verfügung^[8]; für zwei Substituenten, $(C_6H_5)_2OP$ - und $(CH_3)_2OP$ -, stimmen $\sigma' = + 0,845$ bzw. $\sigma' = + 0,725$ gut mit unseren Daten überein; der Wert für $(CH_3)_3P^\ominus$ weicht mit $\sigma' = + 1,14$ merklich ab, kommt jedoch angesichts der Unbeständigkeit von Phosphoniumsalzen im alkalischen Medium möglicherweise nicht mehr der intakten Trimethylphosphonium-Gruppe zu. Erwartungsgemäß^[1, 3, 5] ist der Phosphor in allen Fällen ziemlich starker Elektronenacceptor; die σ' -Werte hängen von der Elektronendichte am Phosphor ab: ($\sigma' NO_2 >$) $\sigma' Phosphonium > \sigma' Phosphinyl \geq \sigma' Thiophosphinyl$ ($> \sigma' COOCH_3$); bei (1) und (2), $n = 1$: $\sigma' R^1 = C_6H_5 > \sigma' R^1 = CH_3$ ^[3]; bei (2) und (3) (und (4), $n = 2, 3$): $\sigma' n = 1 > \sigma' n = 2 > \sigma' n = 3$. Die Phosphine (4), $n = 2, 3$, schließen sich den Phosphinoxiden (2), $n = 2, 3$, an und lassen dadurch (wie UV-spektroskopisch) keine 3p-Orbitalbeteiligung des

($\sigma(C_6H_5)_2OP^- = + 0,71$; $\sigma(C_6H_5)_2SP^- = + 0,70$; $\sigma(C_6H_5)_2P^- = + 0,31$)^[4, 5], jedoch sind die Zahlenwerte – für einen mesomeren Effekt typisch^[9] – bei den Dimethylanilinen größer. Eine ähnliche Abhängigkeit von der Natur des Reaktionszentrums Y ist für die Substituentenkonstanten einer $p-(C_2H_5O)_2OP$ -Gruppe in der Reihe $(C_2H_5O)_2OP-C_6H_4-Y-p, Y = NH_2, OH, COOH$, bekannt^[9].

Eingegangen am 4. November 1965 [Z 106]

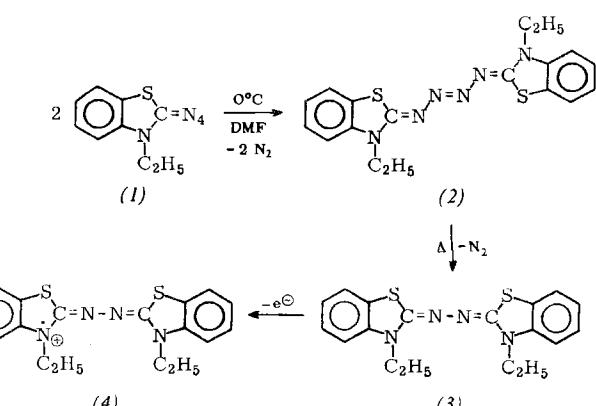
- [1] G. Schiemenz, Angew. Chem. 76, 756 (1964).
- [2] G. P. Schiemenz, Chem. Ber. 98, 65 (1965).
- [3] G. P. Schiemenz, IUPAC-Symposium Organo-Phosphorus Compounds, Heidelberg, 22. Mai 1964; Angew. Chem. 77, 593 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965); Tetrahedron Letters 1964, 2729.
- [4] G. P. Schiemenz, Chem. Ber., im Druck.
- [5] G. P. Schiemenz, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1093 (1965). – Kein elektronischer Effekt bei (5f) (NMR-spektroskopisch), ein geringer Donatoreffekt bei (5e) und (5g) (IR-spektroskopisch).
- [6] Relativ zu einer Glaselektrode unbekannten Potentials als willkürliche Bezugspunkt; zur Methode vgl. z. B. C. A. Streuli, Analytic. Chem. 32, 985 (1960). – Die Titrationen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium M. Beller, Göttingen, ausgeführt.
- [7] H. Goetz u. A. Sidhu, Liebigs Ann. Chem. 682, 71 (1965).
- [8] R. W. Bott, B. F. Dowden u. C. Eaborn, J. chem. Soc. (London) 1965, 4994.
- [9] L. D. Freedman u. H. H. Jaffé, J. Amer. chem. Soc. 77, 920 (1955).
- [10] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

„Thermolyse“ von 2-Tetrazo-3-äthylbenzthiazolin

Von Priv.-Doz. Dr. H. Balli

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

Läßt man 2-Tetrazo-3-äthylbenzthiazolin (1)^[1] 1 Std. bei $0^\circ C$ in Dimethylformamid stehen, so bildet sich mit 35 % Ausbeute trans(N),trans,trans(N)-1,4-Bis-(3-äthylbenzthiazolinyliden)-tetrazen(2)^[*] als gelbe, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwerlösliche, nur im festen Zustand grün



Verbindung	HNP [mV] [6]	σ' [**]	Verbindung	HNP [mV] [6]	σ' [**]
ArBr [*]	-604	0,232	$Ar_2(C_6H_5)PO$	-505	0,80
Ar(C ₆ H ₅) ₂ P	-574	0,43	$Ar_2(C_6H_5)P$	-492	0,87
Ar ₃ PS	-547	0,57	$Ar(C_6H_5)_2PO$	-490	0,88
ArCONH ₂	-540	0,627	$[Ar(CH_3)_3P^\ominus] J^\oplus$	-474	0,95
Ar ₃ PO	-532	0,65	ArCHO	-465	1,126
Ar ₃ P	-528	0,68	ArCN	-458	1,000
Ar ₂ (C ₆ H ₅)PS	-526	0,69	$[Ar_3(C_6H_5)P^\ominus] Br^\oplus$	-458	1,05
ArCOOCH ₃	-520	0,636	$[Ar(C_6H_5)_2(CH_3)P^\ominus] J^\oplus$	-458	1,05
Ar(CH ₃) ₂ PO	-516	0,74	$[Ar_2(C_6H_5)(CH_3)P^\ominus] J^\oplus$	-434	1,17
ArCOCH ₃	-515	0,874	ArNO ₂	-403	1,270
Ar(C ₆ H ₅) ₂ PS	-512	0,76			

[*] Ar = $p-(CH_3)_2N-C_6H_4$.

[**] Bei phosphorfreien Substituenten σ' -Werte nach [10].

Phosphors erkennen, während (4), $n = 1$, mit einem kleineren auf den Phosphor ausgeübten Donatoreffekt sich durch ein kleineres σ' bereits den Phosphinen (5) anschließt^[5]. Die Abstufung der σ' -Werte gleicht in der Reihe mit $n = 1$ qualitativ der Abstufung der Hammett-Konstanten aus den Dissoziationskonstanten der Benzoësäuren (5a) bis (7a)