

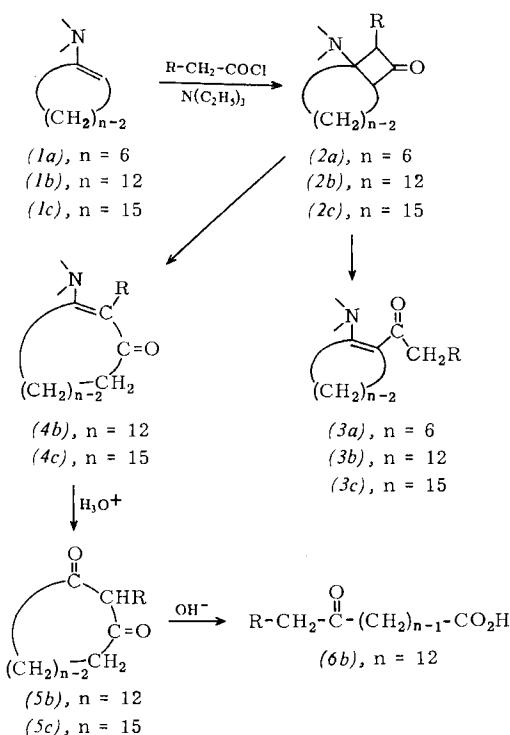
Synthese von Cyclotetradecan-1,3-dionen durch Ringerweiterung [1]

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

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

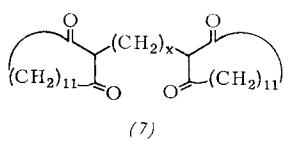
Die Acylierung tert. Enamine mit aliphatischen Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin verläuft über Ketene, die im Fall von Aldehyden abgeleiteter Enamine zu isolierbaren Cyclobutanon-Derivaten addiert werden [2]. Die leichte Öffnung des Cyclobutanringes führt zu Acyl-enaminen [2]. Beim 1-Morpholinocyclohex-1-en (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.

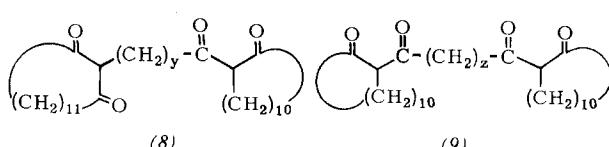


Bei der Säurespaltung mit Alkali entstehen aus (5) die Ketonäuren (6), während 2-Acylcyclodecanone [4] vorwiegend den Acylrest verlieren.

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

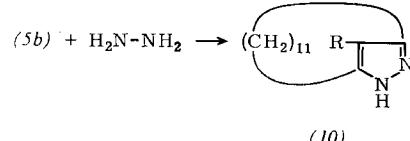


$x = 4, \text{Fp} = 183-184^\circ\text{C}$



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) [x = 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].

Eingegangen 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. Kirmann 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