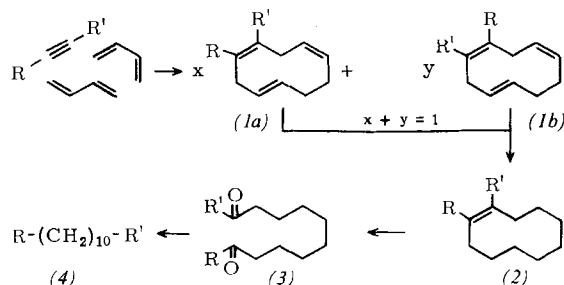


Umsetzungen des 4,5-Dimethyl-*cis,cis,trans*-1,4,7-cyclodecatriens

Von Dr. P. Heimbach^[*]

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus Butadien und mono- oder disubstituierten Acetylenen lassen sich mit Katalysatoren des nullwertigen Nickels in guter Ausbeute 4- oder 5-mono- oder 4,5-disubstituierte *cis,cis,trans*-1,4,7-Cyclodecatriene darstellen^[1]. Diese Verbindungen können als Ausgangsstoffe für Synthesen dienen, die am Beispiel des 4,5-Dimethyl-*cis,cis,trans*-1,4,7-cyclodecatriens (1), $R=R'=CH_3$, illustriert seien.



Durch partielle Hydrierung von (1) mit Raney-Nickel unter Druck (≈ 30 atm, $20^\circ C$) läßt sich mit 94 % Ausbeute 1,2-Dimethyl-*cis*-cyclodecane (2) darstellen, das man durch Destillation isoliert. Ozonisierung von (2) bei -40 bis $-80^\circ C$ in Methanol und anschließende Hydrierung des gebildeten Hydroperoxyhalbketals^[2] über Pd/CaCO₃ bei 1 atm und $20^\circ C$ führen zum Dodecan-2,11-dion (3), das durch Wolff-Kishner-Reduktion mit 85 % Ausbeute in n-Dodecan (4) umgewandelt werden kann. Diese Reaktionsfolge ermöglicht also über die Zwischenstufe eines disubstituierten Acetyls die Verknüpfung von R und R' über zehn Methylengruppen.

	n_D^{20}		Ausb. [%]
(1a) + (1b)	1,5141	Kp = $30-35^\circ C/10^{-4}$	95 [a]
(2)	1,4940	Kp = $112^\circ C/20$	94
(3)		Fp = $67-67,5^\circ C$ [3]	68

[a] Bezogen auf umgesetztes 2-Butin. 75 % 2-Butin wurden umgesetzt. 80 % des eingesetzten Butadiens lieferten Cyclooctadiene. Katalysator: Ni(0) + Tri-(2-biphenyl)-phosphit im Mol-Verhältnis 1:1. Temperatur: $40^\circ C$.

Die sterisch einheitlich ablaufende Valenzisomerisierung^[4] von (1) zu 1,2-Dimethyl-*cis*-4,5-divinylcyclohexen (5), $R=R'=CH_3$ verläuft etwa 25-mal schneller als die Cope-Umlagerung von *cis,trans*-1,5-Cyclodecadien zu *cis*-Divinylcyclohexan. Die Verbindung (5) läßt sich mit Raney-Nickel in Hexan bei $20^\circ C$ und Normaldruck mit praktisch quantitativer Ausbeute zum *cis*-4,5-Diäthyl-1,2-dimethylcyclohexen (6) hydrieren. Die oxidative Spaltung von (6) [Ozonisierung wie bei (2)] führt mit guten Ausbeuten zum *meso*-4,5-

Diäthylcyclooctan-2,7-dion (7). Durch Wolff-Kishner-Reduktion von (7) erhält man *meso*-4,5-Diäthylcyclooctan (8).

Bei der Synthese von 4,5-Diäthylcyclooctan aus 3-Bromhexan nach Wurtz bilden sich nebeneinander die *meso*- und *racem*-Formen. Sie lassen sich gaschromatographisch (50 m lange V₂A-Kapillarsäule, Squalan, $100^\circ C$, 0,7 atm Argon) trennen (Retentionszeit für die *meso*-Form 24,6 min, für die *racem*-Form 25,0 min).

Die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (4) zeigt einen allgemeinen Weg zur Darstellung von 1-mono- oder 1,2-disubstituierten Cyclodecenen (2), 1,10-Diketonen (3) und 1,10-substituierten Decanen (4). Bei der Umsetzung (5) \rightarrow (8) bilden sich bei $R=R'$ die *meso*-Formen, bei $R \neq R'$ die Diastereomerenpaare von (7) und (8).

Eingegangen am 24. August 1966 [Z 315a]

[*] Vorgetragen auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-tagung in Clausthal-Zellerfeld am 12. Juni 1965.

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort S. 19; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963), dort S. 114.

[2] R. Criegee u. G. Wenner, Liebigs Ann. Chem. 564, 9 (1949).

[3] J. Cason u. F. S. Prout, J. Amer. chem. Soc. 66, 48 (1944).

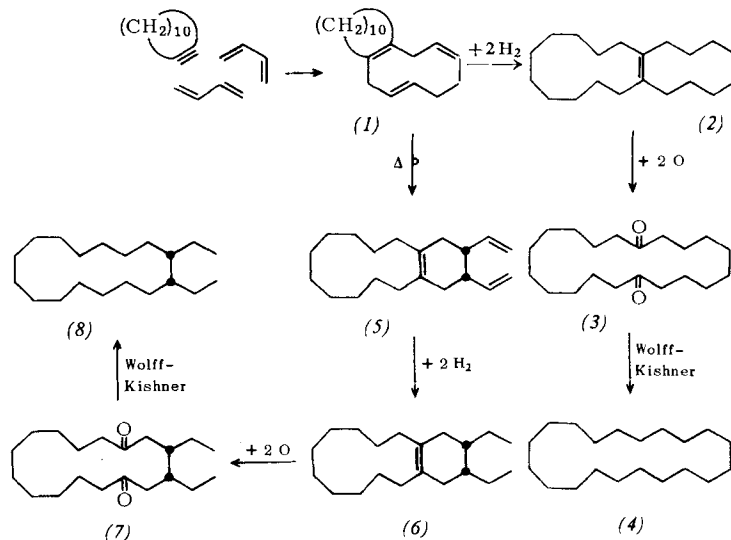
[4] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).

Eine neue Synthese großer Ringe

Von Dr. P. Heimbach^[*] und Dipl.-Chem. W. Brenner

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Ähnlich wie offenkettige Acetylene^[1] lassen sich cyclische Acetylene, z. B. Cyclododecin oder Cyclotetradeca-1,8-diin^[2], mit Butadien an Katalysatoren des nullwertigen Nickels in hohen Ausbeuten zu z. B. 4,5-Oligomethylen-*cis,cis,trans*-

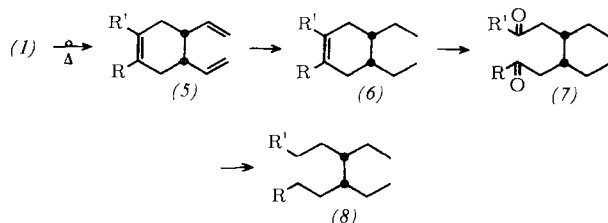


	n_D^{20}		Ausb. [%]
(1)		Fp = $85-93^\circ C$ [d]	95 [e]
(2)		Fp = $63,5-64^\circ C$	96
(3)		Fp = $53-54^\circ C$	87
(4)		Fp = $60,5-61,5^\circ C$ [4]	79
(5)	1,5205 [a]	Kp = $123-125^\circ C/0,2$	98
(6)	1,5045 [b]	Kp = $100-107^\circ C/10^{-4}$	97
(7)		Fp = $39^\circ C$	86
(8)	1,4752 [c]	Kp = $149-151^\circ C/0,8$	90

[a] Reinheit 98,7 %. [b] Reinheit 98,6 %. [c] Reinheit 95 %.

[d] Abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit, da sich (1) in (5) umlagert.

[e] Bezogen auf umgesetztes Cyclododecin. 70 % des Cyclododecins wurden umgesetzt. 95 % des umgesetzten Butadiens liefern Cyclooctadiene. Katalysator: Ni(0) + Tri-(2-biphenyl)-phosphit im Mol-Verhältnis 1:1. Temperatur: $40^\circ C$.

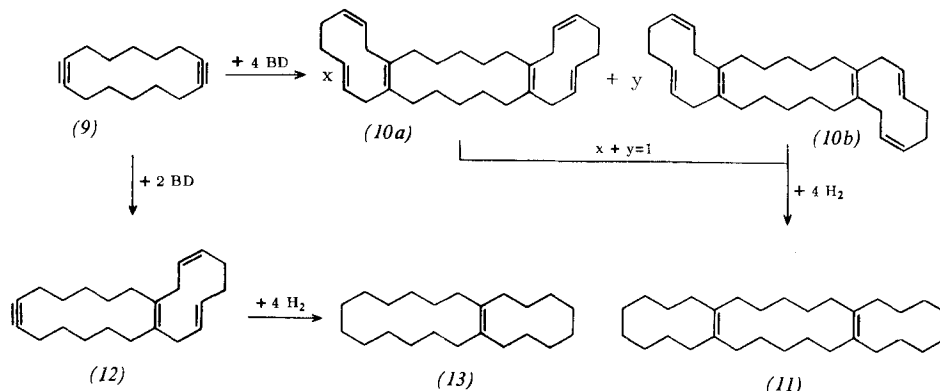


	n_D^{20}	Kp [$^\circ C$ /Torr]	Ausb. [%]
(5)	1,4869	92/20	100
(6)	1,4639	96/20	99
<i>meso</i> -(7)	1,4505 [a]	133-134/10	72
<i>meso</i> -(8)	1,4276	73/10	70

[a] Reinheit: 96 %.

1,4,7-cyclodecatrien (1) umsetzen. Analoge Reaktionen, wie wir sie für das 4,5-Dimethyl-*cis,cis,trans*-1,4,7-cyclodecatrien beschrieben haben^[3], führen von (1) und verwandten Verbindungen aus in guten Ausbeuten zu großen Ringen. Von den Verbindungen (1) bis (8) war bisher nur die Verbindung (4) bekannt.

Nach Umsetzung von Cyclotetradeca-1,8-diin (9) mit Butadien konnten ein bicyclischer Kohlenwasserstoff (12) und die tricyclischen Kohlenwasserstoffe (10a) und (10b) isoliert werden.



BD = 1,3-Butadien.

	Fp [°C]	Ausb. [%]
(10a) + (10b)	160–164 [a]	40 [b]
(11)	200	90
(12)	98–101 [a]	55 [b]
(13)	84–85	95

[a] Abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit.

[b] Bezogen auf umgesetztes Cyclotetradeca-1,8-diin. 45 % des Cyclotetradecadiins wurden umgesetzt.

Die IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren der Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Die Banden der tetrasubstituierten Doppelbindungen liegen im Ramanspektrum zum Teil bei ungewöhnlich großen Wellenlängen, z. B. für (1) bei 1633 cm⁻¹, für (2) bei 1631 cm⁻¹, für (11) bei 1640 cm⁻¹ und für (13) bei 1640 cm⁻¹.

Eingegangen am 24. August 1966 [Z 315b]

[*] Auszugsweise vorgetragen von P. Heimbach auf der Nordwestdeutschen Chemiezententagung in Clausthal-Zellerfeld am 12. Juni 1965.

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963), dort S. 19; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963), dort S. 114.

[2] J. Dale, H. Hubert u. G. S. D. King, J. chem. Soc. (London) 1963, 73.

[3] P. Heimbach, Angew. Chem. 78, 983 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Novemberheft (1966).

[4] F. Sondheimer, Y. Amiel u. R. Wolovsky, J. Amer. chem. Soc. 81, 4600 (1959).

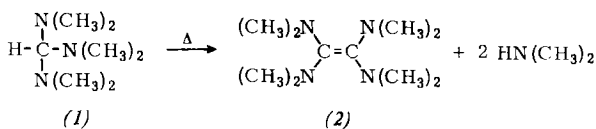
Eine neue Synthese von Tetra-(dimethylamino)-äthylen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und cand. chem. H. J. Bredereck

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Stuttgart

Trisdimethylaminomethan (1) konnten wir aus Tetramethylformamidiniumsalzen mit Alkalimetalldimethylamiden darstellen^[1]. Wir haben nun gefunden, daß (1) leicht Dimethylamin abspaltet, wenn man es unter Stickstoff 2 Std. unter

Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht mit 80 % Ausbeute Tetra-(dimethylamino)-äthylen (2), das man durch Destillation reinigt.



Die Verbindung (2) wurde erstmals von Pruett et al. aus Tri-fluorchloräthylen mit Dimethylamin synthetisiert (Ausbeute

54 %) [2]. Sie entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von Aminalestern^[3]. Die für dieses Verfahren angegebenen Ausbeuten sind nur gering.

Eingegangen am 15. August 1966 [Z 311]

[1] H. Bredereck, F. Effenberger u. Th. Brendle, Angew. Chem. 78, 147 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 132 (1966).

[2] R. L. Pruett et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).

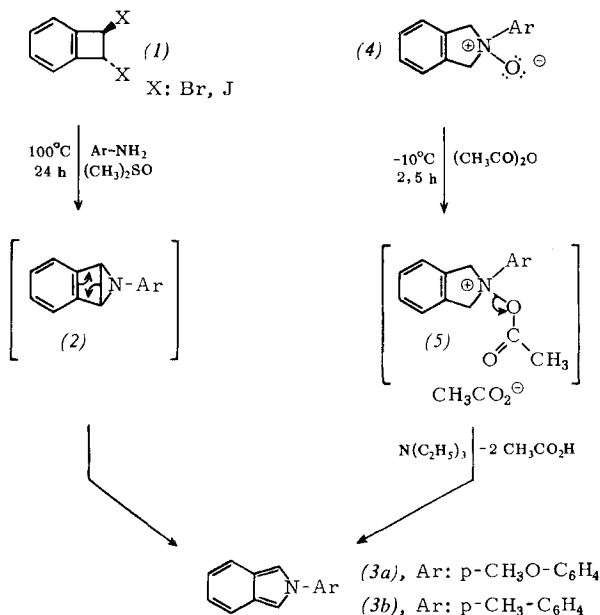
[3] H. E. Winberg et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 2055 (1965); US-Pat. 3239 534 (8. März 1966).

N-Arylisoindole^[1]

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. J. Seubert

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

N-(p-Methoxyphenyl)isoindol (3a) (Fp = 175–176 °C, aus Isopropanol) und N-(p-Methylphenyl)isoindol (3b) (Fp = 173–174 °C, aus Isopropanol) wurden nach zwei Methoden auf folgendem Weg dargestellt:



Angew. Chem. / 78. Jahrg. 1966 / Nr. 21