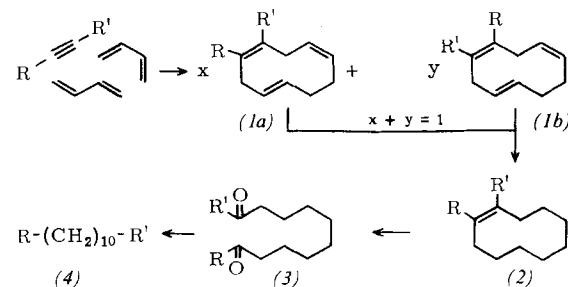


Umsetzungen des 4,5-Dimethyl-cis,cis,trans-1,4,7-cyclodecatriens

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*-cyclodecen (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 $Pd/CaCO_3$ 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 Acetylenes die Verknüpfung von R und R' über zehn Methylengruppen.

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

[a] Bezogen auf umgesetztes 2-Butin. 75 % 2-Butin wurden umgesetzt. 80 % des eingesetzten Butadiens liefern Cyclooctadien. 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 4,5-Dimethyl-1,2-dimethylcyclohexen (6) hydrieren. Die oxidative Spaltung von (6) [Ozonisierung wie bei (2)] führt mit guten Ausbeuten zum *meso*-4,5-

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

Bei der Synthese von 4,5-Diäthyoctan 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 Cyclooctenen (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 Diastereomerienpaare von (7) und (8).

Eingegangen am 24. August 1966 [Z 315a]

[*] Vorgetragen auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung 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).

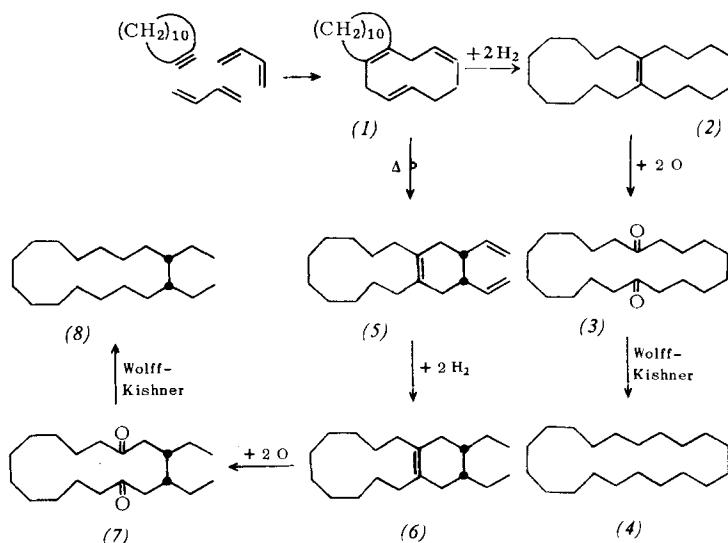
[4] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).

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-dien [2], mit Butadien an Katalysatoren des nullwertigen Nickels in hohen Ausbeuten zu z. B. 4,5-Oligomethylen-*cis,cis,trans*-

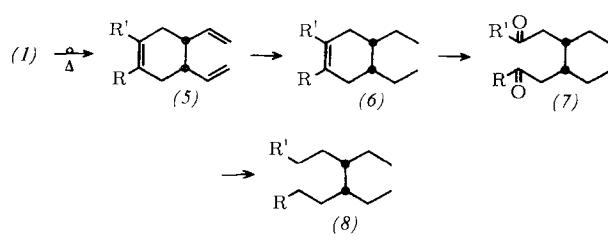


	n_D^{20}		Ausb. [%]
(1)		$F_p = 85-93^\circ C$ [d]	95 [e]
(2)		$F_p = 63,5-64^\circ C$	96
(3)		$F_p = 53-54^\circ C$	87
(4)		$F_p = 60,5-61,5^\circ C$ [4]	79
(5)	1,5205 [a]	$K_p = 123-125^\circ C/0,2$	98
(6)	1,5045 [b]	$K_p = 100-107^\circ C/10^{-4}$	97
(7)		$F_p = 39^\circ C$	86
(8)	1,4752 [c]	$K_p = 149-151^\circ C/0,8$	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 Cyclodecin. 70 % des Cyclodecins wurden umgesetzt. 95 % des umgesetzten Butadiens liefern Cyclooctadien. Katalysator: $Ni(0) +$ Tri-(2-biphenyl)-phosphit im Mol-Verhältnis 1:1. Temperatur: $40^\circ C$.

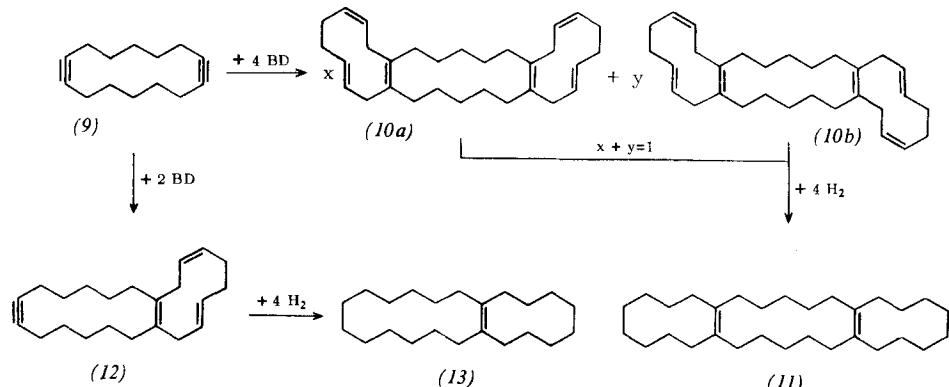


	n_D^{20}	$K_p [^\circ C/Torr]$	Ausb. [%]
(5)	1,4869	92/20	100
(6)	1,4639	96/20	99
meso-(7)	1,4505 [a]	133-134/10	72
meso-(8)	1,4276	73/10	70

[a] Reinheit: 96 %.

1,4,7-cyclodecatrien (*1*) umsetzen. Analoge Reaktionen, wie wir sie für das 4,5-Dimethyl-*cis,cis*-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. [%]
(<i>10a</i>) + (<i>10b</i>)	160–164 [a]	40 [b]
(<i>11</i>)	200	90
(<i>12</i>)	98–101 [a]	55 [b]
(<i>13</i>)	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 Chemiedozententagung 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).

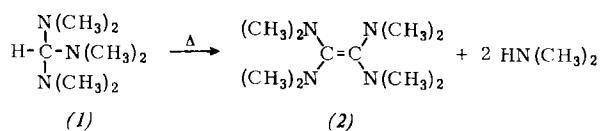
Eine neue Synthese von Tetra-(dimethylamino)-äthylen

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 Trifluorchloräthylen 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. 3239534 (8. März 1966).

N-Arylisoinole

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:

