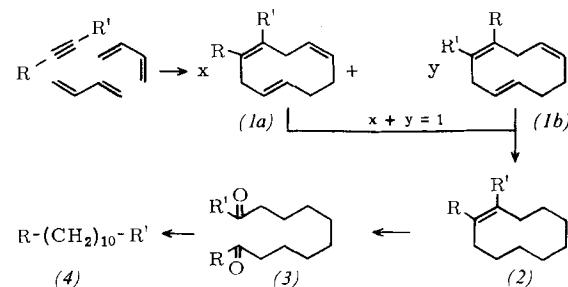


Umsetzungen des 4,5-Dimethyl-cis,cis,trans-1,4,7-cyclodecatriens

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'=CH₃, illustriert seien.



Durch partielle Hydrierung von (1) mit Raney-Nickel unter Druck (≈ 30 atm, 20°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°C in Methanol und anschließende Hydrierung des gebildeten Hydroperoxyhalbketals [2] über Pd/CaCO₃ bei 1 atm und 20°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	Kp = $30\text{--}35^\circ\text{C}/10^{-4}$	95 [a]
(2)	1,4940	Kp = $112^\circ\text{C}/20$	94
(3)		Fp = $67\text{--}67,5^\circ\text{C}$ [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°C .

Die sterisch einheitlich ablaufende Valenzisomerisierung [4] von (1) zu 1,2-Dimethyl-*cis*-4,5-divinylcyclohexen (5), R=R'=CH₃ 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°C und Normaldruck mit praktisch quantitativer Ausbeute zum 4,5-Diethyl-1,2-dimethylcyclohexen (6) hydrieren. Die oxidative Spaltung von (6) [Ozonisierung wie bei (2)] führt mit guten Ausbeuten zum *meso*-4,5-

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

Bei der Synthese von 4,5-Diäthyloctan aus 3-Bromhexan nach Wurtz bilden sich nebeneinander die *meso*- und *racem*-Formen. Sie lassen sich gaschromatographisch (50 m lange V₂A-Kapillarsäule, Squalan, 100°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 Cyclo-decenen (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 Diastereomerpaare 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).

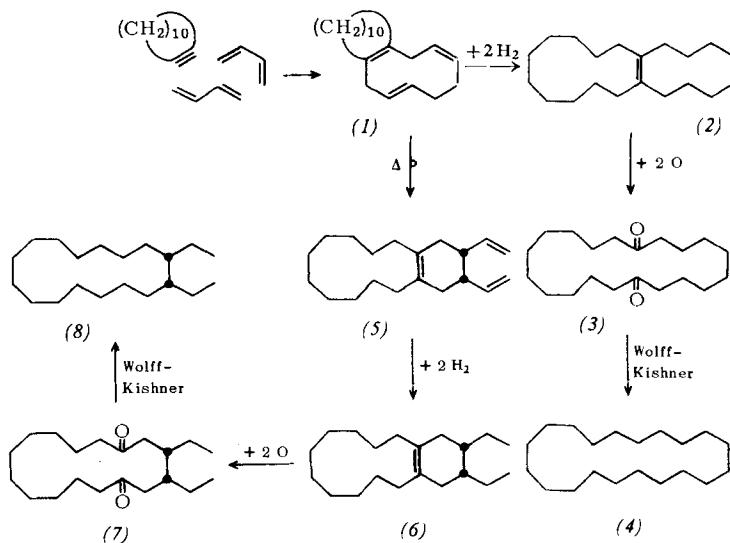
[4] P. Heimbach, Angew. Chem. 76, 859 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 702 (1964).

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

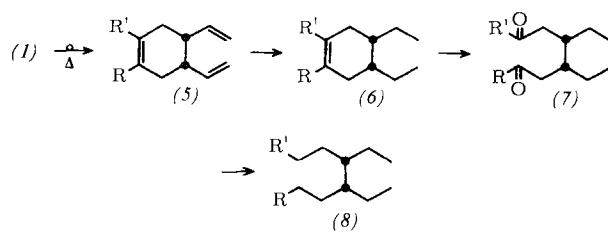
[a] Reinheit 98,7 %.

[b] Reinheit 98,6 %.

[c] Reinheit 95 %.

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

[e] Bezug 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°C .



	n_D^{20}	Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	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 %.