

Acetobrom- β -L-arabopyranose (VIII) wird aus 0.01 Mol *IX* erhalten, wie für die Darstellung von *VI* angegeben. Der rohe, Alkylsulfenylbromid enthaltende Sirup wird mit 5.0 ccm Äther gelöst und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Äther gewaschen. Ausb. 2.65 g (78% d. Th.), Schmp. 138°, $[\alpha]_D^{25}:$ +289.0° ($c = 3.48$, in Chloroform).

Acetobrom- α -D-xylopyranose (XI) wird aus 0.01 Mol *XII* in 65 ccm Äther wie zuvor dargestellt. Ausb. 2.75 g (81% d. Th.), Schmp. 98°, $[\alpha]_D^{25}:$ +209.2° ($c = 1.76$, in Chloroform).

— — —

WERNER KIRCHHOF

Über eine neue Epoxyd-Isomerisierung mit Diisobutylaluminiumhydrid

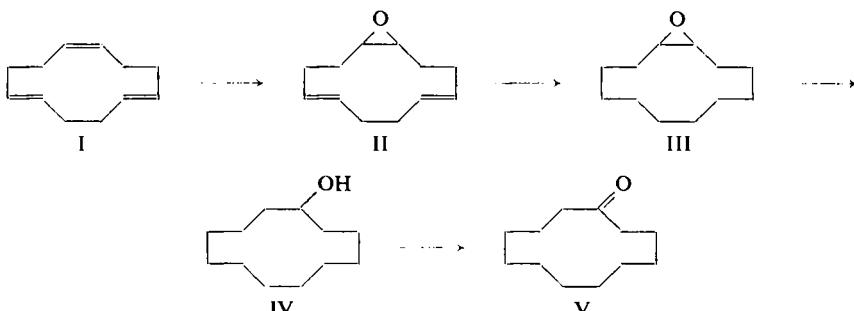
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG

(Eingegangen am 8. August 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

1,2-Epoxy-cyclododecan und -cyclododecadien-(5.9) werden mit Diisobutylaluminiumhydrid zu α . β -ungesättigten Alkoholen isomerisiert. Es entstehen *cis-trans*-Isomere des 1-Hydroxy-cyclododecens-(2) bzw. 1-Hydroxy-cyclododeca-triens-(2.5.9). Aus den Gemischen konnten die Isomeren mit der *cis*-Konfiguration der neu eingeführten Doppelbindung isoliert werden.

Mit den Arbeiten von G. WILKE¹⁾ ist Cyclododecatriene-(1.5.9) (I) durch Trimerisierung von Butadien leicht zugänglich geworden. Aus I lässt sich mit Peressigsäure in über 80-proz. Ausbeute ein Monoepoxid, das 1,2-Epoxy-cyclododecadien-(5.9) (II)*)



herstellen, da nach Einführung der ersten Epoxygruppe die Epoxydierungsgeschwindigkeit sehr stark abnimmt. Von II kann man auf mehreren Wegen zum Cyclodo-

*.) Bei der Epoxydierung mit Peressigsäure entstehen *cis*- und *trans*-Epoxygruppen, wahrscheinlich im Verhältnis 1:9.

¹⁾ Angew. Chem. 69, 397 [1957].

decanon (V) kommen, das für die Herstellung von Dodecanolactam und dessen Polymeren Interesse besitzt.

Eine der Möglichkeiten besteht darin, II über das Epoxycyclododecan III zum Cyclododecanol IV zu hydrieren und dieses zum Cyclododecanon zu dehydrieren,

Da die katalytische Hydrierung von III zu IV anfangs Schwierigkeiten bereitete, versuchten wir die Reduktion von III mit Diisobutylaluminiumhydrid (VI), welches nach I. M. SACHARKIN und I. M. CHORLINA²⁾ Äther reduzierend spaltet.

Die Reaktion verlief bei 120° schwach exotherm und überraschenderweise unter lebhafter Gasentwicklung (Wasserstoff und etwas Isobutan). Beim Eingießen in verdünnte Säure entwich etwas Wasserstoff und Isobutan. Nach der Destillation erhielten wir ein viskoses Öl (90% d. Th.) und nicht, wie erwartet, IV vom Schmp. 80°³⁾. Unsere Substanz enthielt eine Hydroxylgruppe und eine Doppelbindung, so daß ein Hydroxy-cyclododecen vorliegt.

Nach längerem Stehenlassen schieden sich aus dem Öl Kristalle der gleichen Zusammensetzung mit Schmp. 69.6–69.9° ab. Die Kristalle besitzen den höheren Brechungsindex, enthalten also wahrscheinlich eine *cis*-Doppelbindung. Im IR-Spektrum der kristallinen Verbindung tritt nur noch die Absorptionsbande der *cis*-Doppelbindung

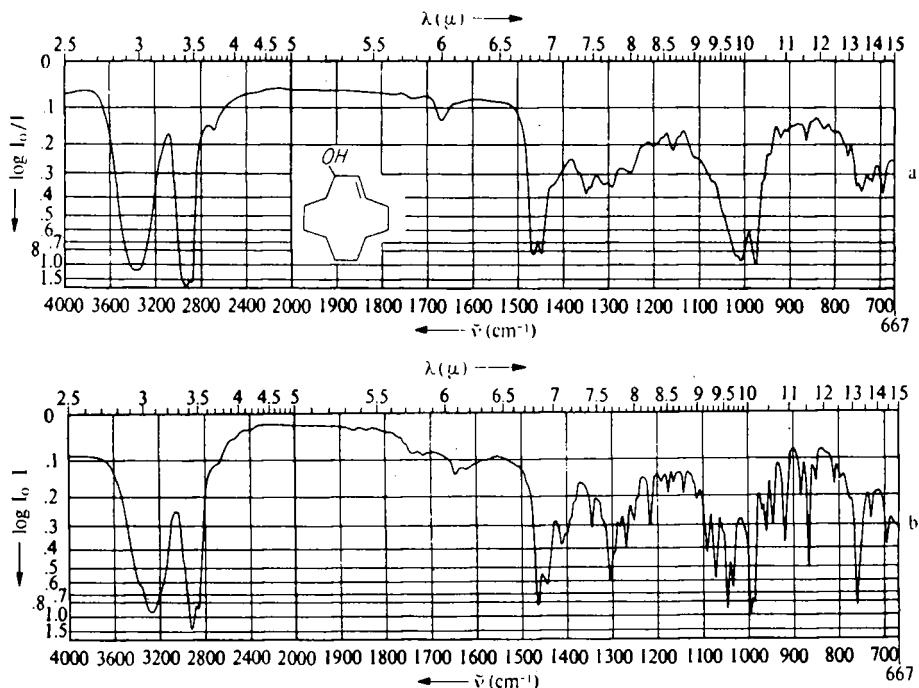


Abbildung 1. IR-Spektren a) von 1-Hydroxy-cyclododecen-(2), Isomerengemisch (flüssig), und b) von 1-Hydroxy-cyclododecen-(2,cis) (fest in KBr)

²⁾ Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 12, 2255 [1959].

³⁾ M. KOBELT, P. BARMAN, V. PRELOG und L. Ruzicka, Helv. chim. Acta 32, 256 [1949].

auf. Die Uneinheitlichkeit des Reaktionsproduktes ist demnach auf eine *cis-trans*-Isomerie der Doppelbindung zurückzuführen.

Auf Grund von Überlegungen über den vermutlichen Reaktionsablauf nehmen wir an, daß Doppelbindung und Hydroxylgruppe allylständig sind. Das gleiche 1-Hydroxy-cyclododecen-(2) (VIII) wurde auch aus III mit Lithiumphosphat erhalten⁴⁾.

II reagiert mit VI zu einem viskosen Öl mit einer Hydroxylgruppe und 3 Doppelbindungen; beim Stehenlassen kristallisiert eines der Isomeren mit Schmp. 74–74.6° aus. Der Analogieschluß auf die *cis*-Konfiguration der Hydroxylgruppe benachbarten Doppelbindung ist nicht zwingend, da Konfiguration und Stellung der beiden anderen Doppelbindungen weitere Isomeriemöglichkeiten bedingen. Aus unseren Erfahrungen mit anderen Reaktionen am ungesättigten 12-Ring schließen wir, daß diese Doppelbindungen unberührt bleiben und die erhaltenen Verbindungen *cis-trans*-Isomere des 1-Hydroxy-cyclododecatriens-(2.5.9) sind. Mit Raney-Nickel ließ sich das Isomerengemisch leicht zu Cyclododecanol hydrieren.

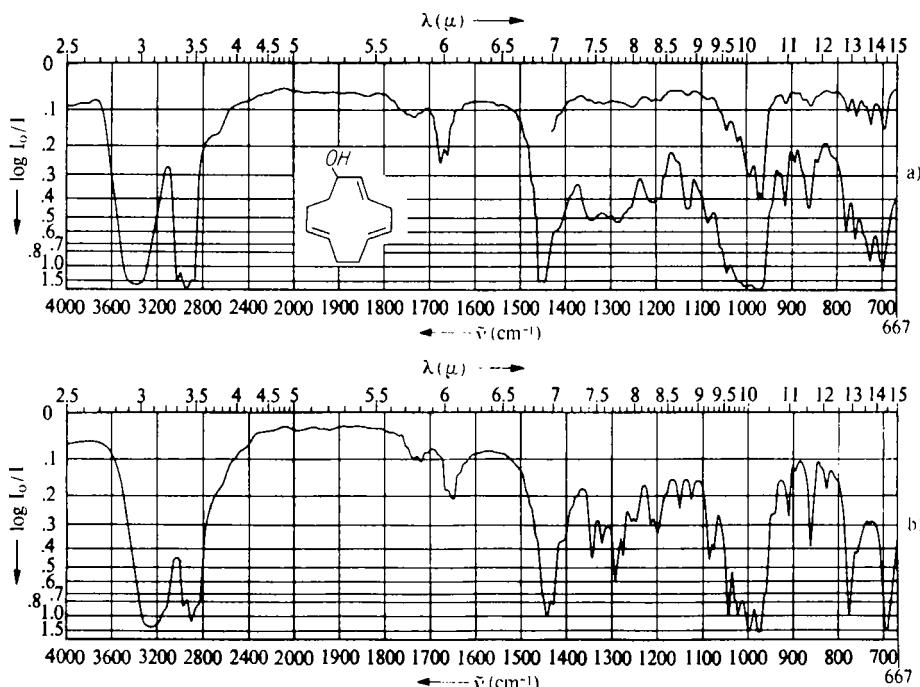


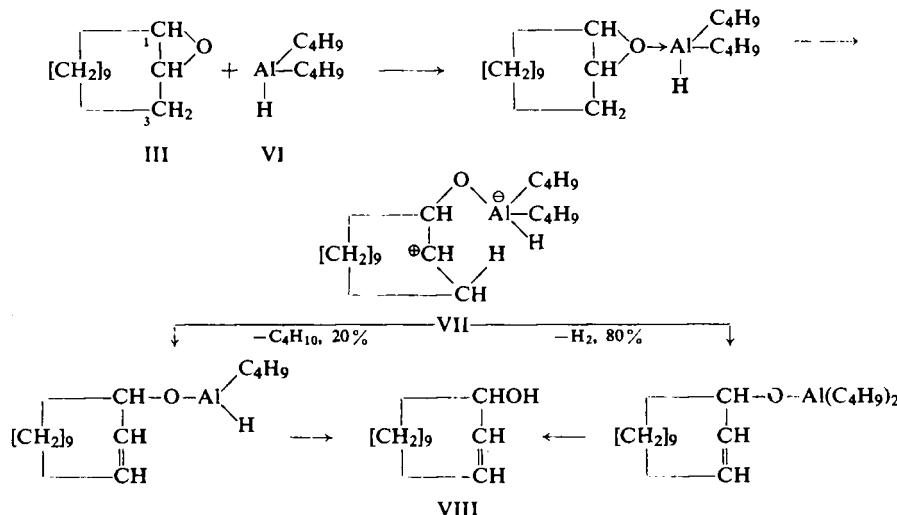
Abbildung 2. IR-Spektren a) von 1-Hydroxy-cyclododecatrien-(2.5.9), Isomerengemisch (flüssig), und b) von 1-Hydroxy-cyclododecatrien-(2,cis.5.9) (fest in KBr)

Bei Reaktionen am 12-Ring, der zwei und mehr Doppelbindungen enthält, beobachtet man häufig transannularen Ringschluß als Nebenreaktion⁴⁾. Der Doppelbindungsgehalt wird dann bei der katalytischen Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig zu niedrig gefunden. Die transannularen Bindungen werden, wenn sie angegriffen werden, im Vergleich zu den Doppel-

⁴⁾ Unveröffentl. Versuche.

bindungen nur äußerst langsam hydriert. Bei der Hydrierung des 1-Hydroxy-cyclododeca-triens-(2.5.9) wurde ein solcher Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht beobachtet. Demnach dürften bei der Isomerisierung von II keine Ringschlußreaktionen stattgefunden haben.

Für die Isomerisierung nehmen wir folgenden ionischen Reaktionsmechanismus an: VI lagert sich an ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs an. Der Epoxydring öffnet sich unter Bildung eines Carbeniumions. Am C-Atom 3 spaltet sich ein Proton ab, das mit dem H-Anion vom Al elementaren Wasserstoff bildet. In geringem Maße entsteht daneben durch Abspaltung eines C_4H_9 -Anions Isobutan. Bei der Isomerisierung von III erhielten wir pro Mol Epoxyd ungefähr 0.8 Mol Wasserstoff und 0.2 Mol Isobutan. Durch Säure werden die Alkohole schließlich zum α,β -ungesättigten Alkohol hydrolysiert.



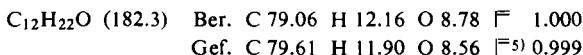
Eine Stabilisierung von VII durch Abspaltung eines Protons vom C-Atom 1 und Bildung eines Enolalkoholats scheidet aus, da bei unseren Versuchen weder Cyclododecanon noch Cyclododecadien-(5,9)-on gefunden wurde.

Herrn Dr. W. FRANKE danke ich für die Stellung des Themas und Herrn Dr. W. STUMPF für wertvolle Diskussionen.

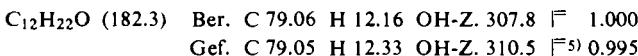
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Hydroxy-cyclododecen-(2): In die Lösung von 250 g *Epoxycyclododecan* (III) in 230 ccm Xylol ließ man 200 g etwa 90-proz. *Diisobutylaluminiumhydrid* (VI), in 190 ccm Xylol gelöst, bei 120° unter Röhren innerhalb von 1½ Stdn. eintropfen. Durch Kühlung mit Methanol/Trockeneis konnten aus dem Abgas 16 g Kondensat abgeschieden werden, das zu 90 Mol-% aus *Isobutan* bestand. Das nicht kondensierbare Gas (24 l) bestand aus *Wasserstoff* (96.4 Mol-%) und *Isobutan* (3.5 Mol-%). 3 Stdn. nach beendeter Zugabe von VI wurde abgekühlt und das Reaktionsgemisch durch Eingießen in 2 l 10-proz. Schwefelsäure zersetzt. Dabei wurden 82 g *Isobutan* und 3 l H₂ entwickelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, gewaschen, getrocknet, und destilliert. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels erhielten wir folgende Fraktionen: Sdp._{0,1} 80—83°: 8 g, n_D²⁰ 1.4991; 83—87°: 219 g, n_D²⁰ 1.5003, viskoses Öl; Rückstand 7 g.

Die fraktionierte Destillation eines Teiles der Hauptfraktion an der Drehbandkolonne lieferte *1-Hydroxy-cyclododecen-(2)* (VIII), Sdp.₃ 133°, n_D²⁰ 1.5018.

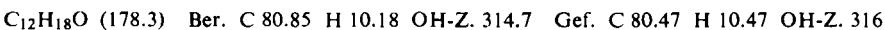


Aus der Fraktion Sdp._{0,1} 83—87° schieden sich beim Stehenlassen Kristalle des *1-Hydroxy-cyclododecens-(2,cis)* ab, die abzentrifugiert und mehrmals aus Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 69.6—69.9°, n_D²⁰ 1.4835. Das abgetrennte Öl hatte die Brechung n_D²⁰ 1.4998, n_D²⁰ 1.4820.

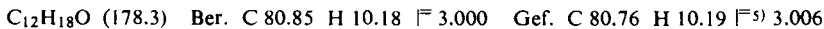


1-Hydroxy-cyclododecatrien-(2,5,9): In die Lösung von 100 g *1,2-Epoxy-cyclododecadien-(5,9)* (II) in 100 ccm Xylol ließ man die Lösung von 80 g VI (etwa 90-proz.) in 100 ccm Xylol bei 120° unter Röhren innerhalb von 1½ Stde. eintropfen. Durch Tiefkühlung konnten 7 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten werden (83.3 Mol-% *Isobutan*, 5.9 Mol-% *n-Butan*, 10.7 Mol-% *Butylene*). Außerdem wurden 9 l *Wasserstoff* gemessen. Die weitere Aufarbeitung war die gleiche wie bei *1-Hydroxy-cyclododecen-(2)*. Dabei fielen 2 l H₂ und 47 ccm flüssiges *Isobutan* an. Die Destillation des rohen *1-Hydroxy-cyclododecatriens-(2,5,9)* lieferte folgende Fraktionen: Sdp._{0,2} 80—85°: 3 g, n_D²⁰ 1.5182; 85—88°: 88 g, n_D²⁰ 1.5240, viskoses Öl; 88—92°: 3 g, n_D²⁰ 1.5252; Rückstand 2 g.

Durch Destillation der Hauptfraktion an der Drehbandkolonne erhielten wir *1-Hydroxy-cyclododecatrien-(2,5,9)* vom Sdp.₅ 142°, n_D²⁰ 1.5258.



Aus dem dickflüssigen *1-Hydroxy-cyclododecatrien-(2,5,9)* schieden sich beim Stehenlassen Kristalle des *1-Hydroxy-cyclododecatriens-(2,cis,5,9)* ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 74—74.6° schmolzen, n_D²⁵ 1.5092. Abgetrenntes Öl n_D²⁵ 1.5045.



Cyclododecanol (IV): 50 g *1-Hydroxy-cyclododecatrien-(2,5,9)* wurden in 100 ccm Methanol gelöst und im Schüttelautoklaven mit Raney-Nickel bei 20—140° und 100—300 atü Wasserstoffdruck hydriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieben 47 g IV, das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 78.5° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit einer authent. Probe zeigte keine Depression.

⁵⁾ Die Anzahl der Doppelbindungen wurde durch Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig bestimmt.