

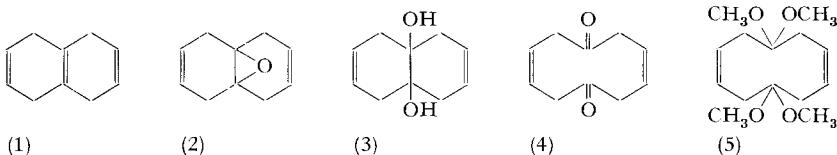
**190. 1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-dien und 1,6-Diamino-cyclodeca-3,8-dien.
Cyclodecapolyene, 1. Mitteilung**

von C. A. Grob und P. W. Schiess¹⁾

(8. VII. 60)

Zur Herstellung noch unbekannter Cyclodecapolyene, über deren Reaktivität in folgenden Mitteilungen berichtet wird, wurden die im Titel genannten substituierten Cyclodecadiene (4) und (7) benötigt. Die entsprechenden gesättigten Cyclodecan-derivate, nämlich das 1,6-Dioxocyclodecan (9a) und das 1,6-Diaminocyclodecan (8) sind seit längerer Zeit bekannt^{2) 3)}. Da im vorliegenden Fall *cis*-Konfiguration der Doppelbindungen im disubstituierten Cyclodeca-3,8-dien-Ring angestrebt wurde, kam vor allem der folgende, von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (Isotetralin) (1) ausgehende Weg in Frage.

Isotetralin (1) wurde erstmals von BIRCH durch Reduktion von Naphthalin mit Natrium und Äthanol in flüssigem Ammoniak, allerdings nicht in reiner Form, erhalten⁴⁾. Nach der neueren Vorschrift von W. HÜCKEL & H. SCHLEE⁵⁾ konnte regelmäßig einheitliches Isotetralin vom Smp. 58° erhalten werden, sofern der verwendete Alkohol und Ammoniak trocken waren.



Es war ursprünglich geplant, Isotetralin durch eine neuere Modifikation⁶⁾ der PREVOST-Reaktion⁷⁾ direkt in das *cis*-9,10-Diol (3) überzuführen und letzteres mittels Bleitetraacetat zum Diketon (4) zu spalten. Wie weiter unten gezeigt wird, erfolgt aber die Hydroxylierung an einer peripheren 2,3-Doppelbindung. Es wurde deshalb die Glykolspaltung der *trans*-Form des 9,10-Diols (3), welche HÜCKEL durch Hydrolyse des 9,10-Epoxyds (2) erhalten hat⁵⁾, untersucht.

trans-1,2-Diole gewöhnlicher Ringe werden, wie CRIEGEE sowie ANGYAL⁸⁾ gezeigt haben, durch Bleitetraacetat schwerer gespalten als die entsprechenden *cis*-1,2-Diole, und zudem nach einem anderen Mechanismus. Die *trans*-Form von (3) zeigte nun mit Bleitetraacetat in Eisessig bei Raumtemperatur nach 24 Std. keine Reaktion. Bei 45° war das Reagenz nach 10 Std. verbraucht, doch konnte neben 15% des

¹⁾ Auszug der Diss. PETER W. SCHIESS, Basel 1958.

²⁾ W. HÜCKEL u. Mitarb., Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 563 (1933).

³⁾ PL. A. PLATTNER & J. HULSTKAMP, Helv. 27, 220 (1944).

⁴⁾ A. J. BIRCH, A. R. MURRAY & H. SMITH, J. chem. Soc. 1951, 1945.

⁵⁾ W. HÜCKEL & H. SCHLEE, Chem. Ber. 88, 346 (1955).

⁶⁾ L. B. BARKLEY et al., J. Amer. chem. Soc. 76, 5014 (1954).

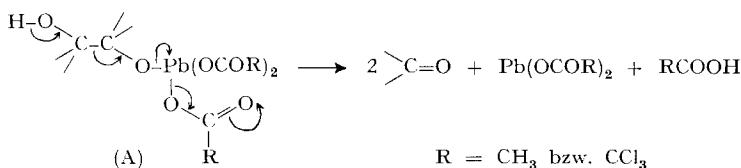
⁷⁾ C. PREVOST, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 197, 1661 (1933).

⁸⁾ R. CRIEGEE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 599, 81 (1956); vgl. neuerdings S. J. ANGYAL & R. J. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. 81, 5251, 5467 (1959).

gesuchten Diketons (4) nur noch ein Teil des Ausgangsmaterials (3) isoliert werden. Offensichtlich wurden unter diesen Bedingungen bereits die aktivierten Methylengruppen des Ketons (4) angegriffen⁹⁾. Es zeigte sich ferner, dass das Keton (4) in Methanol durch Zusatz einer Spur Säure praktisch quantitativ ins Tetramethylketal (5) übergeht.

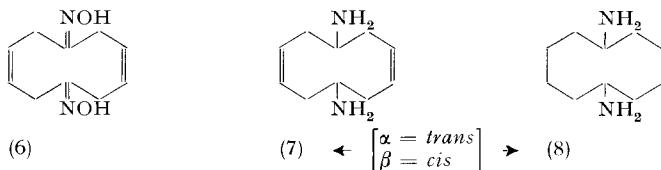
In der Absicht, die Glykolspaltung zu beschleunigen und das Diketon (4) durch Acetalisierung abzufangen, wurde das *trans*-Diol (3) in Methanol unter Zusatz von Trichloressigsäure mit Bleitetraacetat bei 25–30° umgesetzt. Obschon unter diesen Bedingungen Methanol schon merklich angegriffen wird, schied sich bereits nach 4 Std. das schwerlösliche Tetramethylketal (5) in 75-proz. Ausbeute aus. Bei kürzerer Reaktionszeit konnte neben dem Ketal (5) eine geringe Menge des Ketons (4) isoliert werden.

Die Beschleunigung gewöhnlicher Glykolspaltungen durch Säure¹⁰⁾ ist kürzlich auch von BELL *et al.*¹¹⁾ beobachtet worden. Im vorliegenden Fall der *trans*-Glykolspaltung sind mindestens drei Ursachen der beschleunigenden Wirkung der Trichlor-essigsäure denkbar, nämlich a) Säurekatalyse der Bildung des «Bleesters» (A);



b) Säurekatalyse des Zerfalls von A durch Protonierung eines Acyloxyrestes; c) Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit des Zwischenproduktes A durch Bildung gemischter Bleiester ($A, R = CCl_3$), in welchen die Elektronegativität des zentralen Bleiatoms erhöht ist.

Durch Behandlung mit Hydroxylamin in schwach saurer Lösung wurde das Diketal (5) direkt in das äusserst schwerlösliche Dioxim (6) umgewandelt. Die Reduktion dieser Verbindung mit Natrium in siedendem Amylalkohol nach der Methode von PLATTNER & HULSTKAMP³⁾ führte zu einem Gemisch ungefähr gleicher Teile der *cis*- und *trans*-Formen des 1,6-Diamino-cyclodeca-3,8-diens (7), welche sich als Hydrobromide leicht trennen liessen. Die entsprechenden freien Basen vom



Smp. 100° bzw. 50° sind kristallin, neigen aber bei Luftzutritt stark zu Carbaminatbildung. Von beiden stereoisomeren Aminen (7) wurde eine Anzahl kristalliner Derivate erhalten, nämlich die N,N'-Diformyl-, N,N'-Diacetyl- und N,N'-Tetramethyl-Verbindungen.

⁹⁾ Vgl. die Übersicht von R. CRIEGEE, Angew. Chem. 70, 173 (1958).

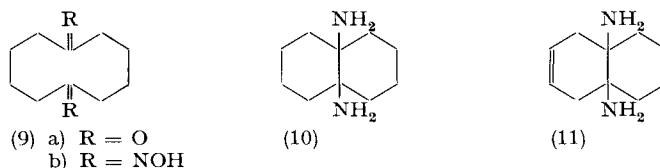
¹⁰⁾ In der Regel wird die Glykolspaltung durch Eisessig gehemmt, vgl. R. CRIEGEE⁸⁾.

¹¹) R. P. BELL, V. G. RIVLIN & W. A. WATERS, J. chem. Soc. 1958, 1696.

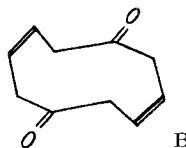
Schliesslich wurden beide Amine (7) zu den bekannten gesättigten Aminen (8) hydriert. Dabei lieferte die Verbindung (7 α) vom Smp. 100° das von PLATTNER³⁾ als α -Form bezeichnete gesättigte Diamin vom Smp. 50°²⁾. Die Verbindung (7 β) vom Smp. 50° ergab die β -Form PLATTNERS³⁾ vom Smp. 10°. Die N,N'-Diacetylderivate der beiden Diamine (8) zeigten die von PLATTNER angegebenen Schmelzpunkte.

Für die weiteren Untersuchungen war es wünschenswert, die Konfiguration sowohl der von PLATTNER³⁾ als α - bzw. β -Form bezeichneten stereoisomeren Amine (8) als auch deren Vorläufer (7) zu kennen. Da diese Autoren bei der Reduktion des gesättigten Dioxims (9b) doppelt so viel α - als β -Form von (8) erhielten und unter diesen Bedingungen vorwiegend das stabilere Diamin entstehen sollte¹²⁾, war *a priori* wahrscheinlich, dass die α -Form die *trans*-Konfiguration besitzt. Diese schon von PLATTNER geäusserte Vermutung ist ganz kürzlich durch die RÖNTGEN-Analyse des α -1,6-Diaminocyclodecan-dihydrochlorides durch HUBER & DUNITZ¹³⁾, bei welcher eine *trans* quasi-äquatoriale Lage der Aminogruppen gefunden wurde, bestätigt worden.

Bei der Reduktion des gesättigten Dioxims (9b) haben PLATTNER & HULST-KAMP³⁾ neben den *cis*- und *trans*-Formen von (8) eine grössere Menge der *cis*- und *trans*-Formen des 9,10-Diaminodecalins (10) erhalten. Der transannulare Verlauf dieser Reduktion ist wegen der unmittelbaren Nachbarschaft der trigonalen C-Atome 1 und 6 im gesättigten Dioxim (9b) verständlich. Es ist nun auffallend, dass bei der analogen Reduktion des ungesättigten Dioxims (6) kein bicyclisches Produkt (11) gefunden wurde. Daraus muss geschlossen werden, dass im ungesättigten Dioxim (6), aber auch im entsprechenden Keton (4), die trigonalen C-Atome 1 und 6 nicht unmittelbar benachbart sind.



Mit Kalottenmodellen¹⁴⁾ ist ersichtlich, dass der zehngliedrige Ring im Keton (4) bzw. im zugehörigen Oxim (6) infolge der gegenseitigen Behinderung der Wasserstoffatome etwas gespannt ist und durch die beiden *cis*-Doppelbindungen gespreizt wird. Dennoch sind Konstellationen möglich, in welchen sich die trigonalen Kohlen-



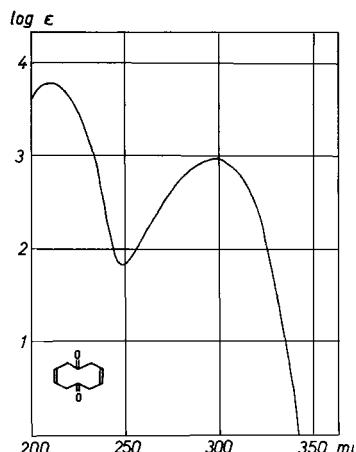
¹²⁾ Die Regel, wonach über Carbanionen verlaufende Reduktionen zum thermodynamisch stabileren Produkt führen sollten (vgl. D. R. H. BARTON & C. H. ROBINSON, J. chem. Soc. 1954, 3045, dürfte auf den vorliegenden Fall anwendbar sein.

¹³⁾ E. HUBER & J. D. DUNITZ, Helv. 43, 760 (1960).

¹⁴⁾ Es wurden flexible Molekellmodelle nach COURTAULD (GRIFFIN & GEORGE Ltd., London), welche zugleich ein richtiges Bild der Raumfüllung geben, benutzt.

stoffatome 1 und 6 einander nähern können. Das Ausbleiben einer transannularen Reaktion sowie das UV.-Spektrum des Diketons (4) sprechen aber für das Vorliegen einer Konstellation wie B, in welchem die beiden Carbonylgruppen voneinander entfernt sind¹⁵⁾.

Ein β,γ -ungesättigtes Keton der Konstellation B sollte der besonderen Geometrie zufolge ungewöhnliche UV.-Absorption aufweisen. Wie COOKSON & WARIYAR¹⁶⁾ gezeigt haben, wird in Fällen, in denen die p-Orbitale der C-Atome 1 und 3 im System O=C₁–C₂–C₃=C gegeneinander geneigt sind, die gewöhnlich um 290 m μ liegende n $\rightarrow \pi$ -Bande verstärkt und bathochrom verschoben. Zudem tritt, wie in diesem Laboratorium gefunden worden ist¹⁷⁾, eine neue intensive Absorptionsbande um 210 m μ auf, welche LABHART¹⁸⁾ als «charge transfer»-Bande gedeutet hat. Wie die Figur zeigt, weist das UV.-Spektrum des ungesättigten Diketons (4) in Äthanol tatsächlich eine Bande bei 209 m μ ($\log \epsilon$ 3,77) sowie eine erhebliche Verstärkung und Verschiebung der n $\rightarrow \pi$ Bande auf 298 m μ ($\log \epsilon$ 2,96) auf.



In Anbetracht der Schwierigkeit, mit welcher Ketone normalerweise durch Methanol in Gegenwart von Säuren in Ketale übergehen, ist die glatte Ketalisierung des Diketons (4) bemerkenswert. Dies dürfte auf das Nachlassen der inneren Spannung bei der Umwandlung der beiden trigonalen C-Atome 1 und 6 im Diketon (4) in tetraedrische C-Atome im Ketal (5) zurückzuführen sein¹⁹⁾, was übrigens an Molekelmodellen ersichtlich ist.

Wie eingangs erwähnt wurde, war ursprünglich beabsichtigt gewesen, das Isotetralin (1) durch eine Modifikation der PREVOST-Reaktion in die *cis*-Form des

¹⁵⁾ Mit Kalottenmodellen¹⁴⁾ sind ausser der sesselähnlichen Konstellation A weniger günstig erscheinende wattenähnliche Konstellationen konstruierbar. In diesen sind entweder die beiden Doppelbindungen oder die beiden Carbonylgruppen aneinander gepresst.

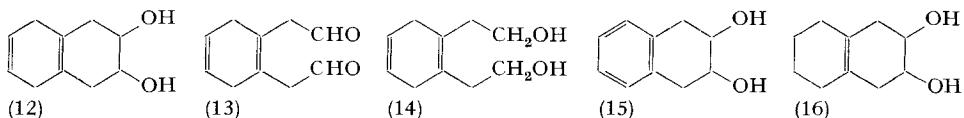
¹⁶⁾ R. C. COOKSON & N. S. WARIYAR, J. chem. Soc. 1956, 2302.

¹⁷⁾ Vgl. Dissertation A. GAGNEUX, Basel 1957.

¹⁸⁾ H. LABHART & G. WAGNIERE, Helv. 42, 2219 (1959); ferner C. A. GROB & A. WEISS, Helv. 43, 1390 (1960).

¹⁹⁾ Das 1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-dien (4) besitzt somit eine positive i-Spannung; vgl. H. C. BROWN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 73, 212 (1951).

9,10-Dihydroxy-1,4,5,8,9,10-hexahydro-napthalins (3) überzuführen. Beim Umsatz von Isotetralin mit Silberacetat und Jod in wasserhaltigem Eisessig nach BARKLEY *et al.*⁶⁾ entstanden zwei Diole $C_{10}H_{14}O_2$ vom Smp. 140° und 122° in 30- bzw. 25-proz. Ausbeute. Beide Diole wurden mit Bleitetraacetat in Eisessig bei 20° zu einer Dicarbonylverbindung gespalten, welche mit dem obigen Diketon (4) nicht identisch war und mit Lithiumaluminiumhydrid dasselbe zweifach ungesättigte Diol $C_{10}H_{16}O_2$ lieferte. Die obigen beiden Diole $C_{10}H_{14}O_2$, von welchen keines mit dem *trans*-9,10-



Diol (3) von HÜCKEL⁵⁾ identisch war, müssen deshalb die *cis*- und *trans*-Formen des 2,3-Diols (12) darstellen, welche durch Glykolspaltung und Reduktion über den Dialdehyd (13) in das gleiche Diol (14) übergehen.

Das 2,3-Diol (12) vom Smp. 140°²⁰⁾ nahm bei der Hydrierung über Palladium nur ca. 10% der für zwei Doppelbindungen berechneten Menge Wasserstoff auf, lieferte aber unter Disproportionierung ein einfach ungesättigtes Diol $C_{10}H_{16}O_2$ sowie ein Diol $C_{10}H_{12}O_2$. Bei letzterem handelt es sich auf Grund des UV.-Spektrums (λ_{\max} 266 m μ , log ϵ 2,85) und des Schmelzpunktes von 125° um das bereits beschriebene *cis*-2,3-Dihydroxytetralin (15)²¹⁾. Dem Diol $C_{10}H_{16}O_2$ kommt daher mit grosser Wahrscheinlichkeit die Struktur des *cis*-2,3-Dihydroxy-*1^a*-octalins (16) zu.

Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze $\pm 2^\circ$ bis 200°

1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-dien (4) und Derivate. — Isotetralin (1). Die Darstellung erfolgte nach der etwas abgeänderten Vorschrift von HÜCKEL⁵⁾. In einen auf -80° gekühlten 4,5 l Dreihalskolben wurde so lange gasförmiges, durch einen mit fester KOH beschickten Turm geblasenes Ammoniak eingeleitet, bis sich etwa 2,5 l Flüssigkeit kondensiert hatten. (Es ist wesentlich, dass durch Destillation gereinigtes Ammoniak als Lösungsmittel verwendet wird. Lässt man das Ammoniak als Flüssigkeit direkt aus der Bombe ins Reaktionsgefäß fliessen, so wird ein Produkt erhalten, das stark durch 1,2,3,4-Tetralin verunreinigt ist.) Unter energischem Rühren wurde eine Lösung von 100 g Naphtalin (4 Std. über Natrium gekocht und destilliert) in 400 ml abs. Äther und 300 ml abs. Äthanol zugetropt. 100 g Natrium wurden in kleine Stücke geschnitten und davon die ersten 60 g rasch innert 20 Min. zugegeben. Der Rest des Natriums wurde langsamer und vorsichtig innert 4 Std. eingeführt. Dabei entwickelte sich eine grössere Menge Gas, und das Reaktionsgemisch fing an zu schäumen. Während der ganzen Reaktionszeit wurde der Gefässinhalt bei -75° bis -60° gehalten. Nach Ende der Reaktion wurde das Kältebad entfernt und das Lösungsmittel unter Rühren über Nacht verdunsten gelassen. Der blassgelbe Rückstand wurde mit 1,5 l Eiswasser zersetzt, wobei sich fast quantitativ farblose, schuppige Kristalle abschieden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol, Smp. 55–57° (Lit. Smp. 58°); Ausbeute 85 g (82%).

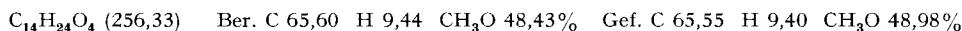
9,10-Epoxy-1,4,5,8,9,10-hexahydro-napthalin (2) wurde nach HÜCKEL⁵⁾ aus Isotetralin (1) durch Oxydation mit Perbenzoësäure in Chloroform bei 0° hergestellt. Ausbeute an farblosem Öl, das beim Stehen langsam erstarrte, beinahe 100%. Aus Petroläther lange Nadeln, Smp. 57–60°; Lit. Smp. 64°⁵⁾.

²⁰⁾ Wahrscheinlich die *cis*-Form.

²¹⁾ P. E. VERKADE *et al.*, Liebigs Ann. Chem. 467, 217 (1928), fanden den Smp. 125°; M. E. ALI & L. N. OWEN, J. chem. Soc. 1958, 1066, den Smp. 124°.

trans-9,10-Dihydroxy-1,4,5,8,9,10-hexahydro-naphthalin (*3*). 110 g rohes Epoxyd (*2*), entsprechend einem Ansatz von 100 g Isotetralin, wurden 2 Std. bei 90° in 1 l 10-proz. Essigsäure unter starkem Rühren hydrolysiert. Der nach dem Abkühlen auf 0° ausgefallene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und ein zweites Mal 2 Std. bei 90° in 1 l 1N KOH hydrolysiert. Das beim Abkühlen ausfallende Diol wurde in heißem Wasser gelöst. Es kristallisierte bei 0° in langen, farblosen, stark wasserhaltigen Nadeln, Smp. 59–60°. Das Kristallwasser enthaltende Produkt wurde bei 50° im Vakuum über Calciumchlorid und P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 107 g (85%) wasserfreies *trans*-Diol (*3*) vom Smp. 80–83°; Lit. Smp. 83°⁵⁾.

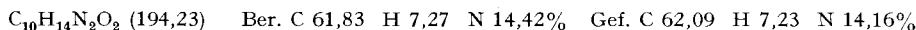
1,1,6,6-Tetramethoxy-cyclodeca-3,8-dien (*5*) und *1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-dien* (*4*). In einem 1,5 l Dreihalskolben wurden 50 g (0,3 Mol) *trans*-Diol (*3*) und 147 g (0,9 Mol) Trichloressigsäure in 800 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden portionenweise 200 g (0,45 Mol) Bleitetraacetat innert 15 Min. zugegeben, wobei die Temperatur im Gefäß durch Kühlen unter 30° gehalten wurde. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde bei Zimmertemperatur 4 Std. gerührt, bis es farblos geworden war und auf KJ/Stärke-Papier nur noch eine schwache Blaufärbung ergab. Der Gefäßinhalt wurde auf 0° abgekühlt und der gebildete weisse Niederschlag, der aus *Ketal* (*5*) und ausgefallenem Bleisalz bestand, abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 30° auf ein Drittel eingeengt, worauf sich eine zweite Fraktion des mit Bleisalzen verunreinigten Ketals ausschied. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in 500 ml Wasser suspendiert, nach starkem Durchröhren abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol wurden 57 g (74%) glänzender Schuppen erhalten, Smp. 197–200°. Zur Analyse wurde viermal aus Methanol umkristallisiert: feine, quadratische Plättchen, Smp. 201–202°.



Wurden für dieselbe Menge (0,3 Mol) Diol (*3*) nur 98 g (0,6 Mol) Trichloressigsäure und 133 g (0,3 Mol) Bleitetraacetat eingesetzt, so war die Reaktion unter denselben Bedingungen bereits nach 30 Min. beendet. Bei gleicher Aufarbeitung liess sich in diesem Falle neben 38,2 g (49,5%) *Ketal* (*5*) noch eine kleinere Menge *Diketon* (*4*) auf folgende Weise gewinnen: Nach dem Abfiltrieren der zweiten Fraktion *Ketal* wurde die Mutterlauge mit 500 ml Wasser versetzt und im Vakuum bei 30° auf die Hälfte eingeengt. Nach 10stdg. Stehen bei 0° hatten sich blassgraue Kristalle ausgeschieden, die aus Ligroin in farblosen Prismen kristallisierten. Ausbeute von (*4*) 5,3 g (10,5%); Smp. 178–183°. Zur Analyse wurde viermal aus Isooctan umgelöst. Farblose Oktaeder und Würfel vom Smp. 183–185°. UV.-Spektrum in Äthanol: $\lambda_{\text{max}} = 210 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,77$); 298 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 2,96$).



Dioxim (*6*) des *1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-diens*. 50 g (0,72 Mol) Hydroxylamin-hydrochlorid wurden in 1 l Methanol gelöst. In dieser Lösung wurden 51,2 g (0,2 Mol) fein zerriebenes *Diketal* (*5*) suspendiert. Unter starkem Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf 45° erwärmt und mit 10 Tropfen methanolischer Methylorangelösung versetzt. Nach 15 Min. wurde die Heizung abgestellt und aus einer Bürette 4 N Natronlauge langsam zutropfen gelassen, so dass die Lösung stets Methylorangesäuer blieb. Nach 1 Std. und nach Zugabe von 96 ml (0,384 Mol) Natronlauge war die Reaktion beendet; es erfolgte Umschlag des Indikators von rot nach gelb. Das Gemisch wurde auf 0° abgekühlt und der gebildete weisse, körnige Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wog das entstandene *Dioxim* 37,2 g (96%). Zur Analyse wurde das Produkt mehrmals aus Pyridin umkristallisiert. Feine Prismen, Smp. > 300°, Zers. ab 260°.



α-und β-1,6-Diamino-cyclodeca-3,8-dien (*7*) und Derivate. – In einem 2,5 l Vierhalskolben, der mit einem wirksamen Drahtrührer und zwei DIMROTH-Kühlern versehen war, wurde eine Suspension von 20 g *Dioxim* (*6*) in 1,5 l abs. n-Amylalkohol auf dem Ölbad zum Sieden erhitzt. Innert 15 Min. wurden 85 g in Stücke geschnittenes Natrium zugegeben und das sich erst dunkelbraun und dann gelb verfärbende Reaktionsgemisch 1 Std. unter Rückfluss gehalten, bis sich sämtliches Natrium aufgelöst hatte. Nach dem Abkühlen wurde die amylnalkoholische Lösung dreimal mit je 100 ml Wasser extrahiert und nachher im Vakuum auf 200 ml eingeengt. Das

braune Öl wurde zwischen Äther und 100 ml 2N Salzsäure verteilt und die ätherische Schicht zweimal mit je 50 ml Säure extrahiert. Der kongosaure Salzsäureauszug wurde mit Äther gewaschen, im Vakuum auf 100 ml eingedampft und mit festem Kaliumhydroxyd gesättigt. Mit Äther wurde die freie Base extrahiert. Die über Pottasche getrockneten Ätherextrakte ergaben nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 14,5 g (85%) Rohbase in Form eines braunen, beim Stehen erstarrenden Öles, das stark aminartig roch.

Zur Trennung in die Isomeren wurde das rohe Basengemisch in 100 ml Äthanol aufgenommen und mit 66-proz. Bromwasserstoffsäure neutralisiert. Das ausgefallene *Dihydrobromid des α -Isomeren* wurde abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und wog nach dem Trocknen 12,5 g (37%). Die Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand in abs. Äthanol aufgenommen, wobei weitere 1,7 g (5%) an farblosem, mikrokristallinem α -Dihydrobromid ausfielen. Zur Analyse wurde viermal aus Wasser/Äthanol umkristallisiert; Smp. > 300°.

$C_{10}H_{20}N_2Br_2$ (328,11) Ber. C 36,60 H 6,14 Br 48,71% Gef. C 36,72 H 6,12 Br 48,66%

Die *freie Base*, die aus dem Salz in quantitativer Ausbeute durch Freisetzen mit 50-proz. Kalilauge und Extraktion mit Äther gewonnen wurde, zeigte nach der Destillation bei 11 Torr einen Smp. von 98–100°. An der Luft, vor allem in Lösung, erfolgt sofort Karbaminatbildung.

Aus der obigen äthanolischen Mutterlauge konnte das *Hydrobromid des β -Isomeren* nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum nur als hygroskopischer Schaum erhalten werden. Nach Freisetzen der Base mit 50-proz. Kalilauge und Extraktion mit Äther wurden 6,7 g (39%) blassgelbes Öl erhalten, das beim Stehen erstarrte. Nach der Destillation bei 148–154°/11 Torr zeigte das β -Diamin einen Smp. von 45–50°. An der Luft bildet es leicht Karbaminat.

Da auch das Hydrochlorid stark hygroskopisch ist und nur als Schaum gefasst werden konnte, wurde das β -Dipikrat hergestellt. Aus Wasser/Methanol gelbe Nadeln, Zers. ab 260°.

$C_{22}H_{24}N_8O_{14}$ (528,40) Ber. C 42,31 H 3,87 N 17,94% Gef. C 42,59 H 3,85 N 18,00%

N,N'-Diformyl- α -1,6-diamino-cyclodeca-3,8-dien. Eine Lösung von 5,0 g α -Diamin (7) in 10 ml Äthanol wurde mit 10 ml Äthylformiat versetzt und 48 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis die Lösung gegen Phenolphthalein nicht mehr alkalisch reagierte. Der entstandene, farblose Niederschlag wog nach dem Trocknen 5,0 g (75%); Smp. 284–286°. Aus der Mutterlauge konnte nach Einengen im Vakuum und Digerieren des harzigen Rückstandes in Wasser eine zweite Fraktion von 0,40 g (6%) erhalten werden; Totalausbeute 81%. Zur Analyse wurde dreimal aus Wasser und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Stäbchen und Rhomben, Smp. 289–290°.

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222,28) Ber. C 64,84 H 8,16 N 12,60% Gef. C 64,75 H 8,24 N 12,71%

N,N'-Diacetyl- α -1,6-diamino-cyclodeca-3,8-dien. Das α -Diamin (7) wurde mit Acetanhydrid ins Diacetyl derivat übergeführt. Aus Methanol/Wasser farblose Würfel und Oktaeder, Smp. > 300°.

$C_{14}H_{22}N_2O_2$ (250,38) Ber. C 67,17 H 8,86 N 11,19% Gef. C 67,44 H 8,56 N 11,22%

N,N'-Diformyl- β -1,6-diamino-cyclodeca-3,8-dien. Herstellung wie beim α -Derivat. Aus Wasser farblose, spindelförmige Schuppen, Smp. 233–234°.

$C_{12}H_{18}N_2O_2$ (222,28) Ber. C 64,84 H 8,16 N 12,60% Gef. C 65,12 H 8,07 N 12,82%

N,N'-Diacetyl- β -1,6-diamino-cyclodeca-3,8-dien. Herstellung wie beim α -Derivat. Aus Methanol/Wasser farblose Würfel, Smp. 276–277°.

$C_{14}H_{22}N_2O_2$ (250,38) Ber. C 67,17 H 8,86 N 11,19% Gef. C 67,41 H 8,59 N 11,46%

N,N'-Tetramethyl- α -1,6-diamino-cyclodeca-3,8-dien. Zu 16,6 g (0,1 Mol) α -Diamin (7) wurden sorgfältig unter Eiskühlung 55 ml (0,5 Mol) 85-proz. Ameisensäure getropft. Nach Zugabe von 40 ml (0,25 Mol) 38-proz. Formalinlösung wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler versehen und auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Reaktion einsetzte. Nachdem die anfänglich heftige CO₂-Entwicklung abgeklungen war, wurde das Gemisch 4 Std. auf 100° gehalten. Die dunkelbraune Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wurde die Base mit 50-proz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen, wobei eine beträchtliche Menge gasförmiges Trimethylamin entwich. Nach dem Trocknen der Ätherextrakte mit Pottasche und dem Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das beim Stehen erstarrte. Das

Rohprodukt wurde im Vakuum bei 11 Torr destilliert: Sdp. 158–162°. Das farblose Destillat kristallisierte sofort beim Stehen, Smp. 45–52°; Ausbeute 17,8 g (78%). Eine Probe wurde im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 100° einer zweiten Destillation unterworfen: Sdp. 74–76°/0,005 Torr; Smp. 54–56°.



Aus der alkoholischen Lösung der Base wurde das *Dihydrobromid* mit 48-proz. Bromwasserstoff ausgefällt. Es kristallisiert aus Wasser/Äthanol in lanzenförmigen, milchigen Kristallen, Smp. > 300°.



N,N'-Tetramethyl-β-1,6-diamino-cyclodeca-3,8-dien. Die Methylierung des β-Diamins erfolgt gleich wie beim oben beschriebenen α-Isomeren. Das als dunkelbraunes Öl erhaltenes Rohprodukt wurde im Vakuum bei 11 Torr destilliert. Es ergab 17,1 g (77%) blassgelbes Öl, das bei –10° langsam erstarrte; Sdp. 156–160°/11 Torr. Zur Analyse wurde es zweimal im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 110° destilliert: Sdp. 84–86°/0,005 Torr; Smp. 16–20°.



Aus Isopropanol wurde die Base mit 48-proz. wässriger HBr-Lösung als *Dihydrobromid* ausgefällt. Zur Analyse wurde viermal aus Isopropanol/Wasser umkristallisiert. Kompakte, zu Kugeln vereinigte Kristalle, Smp. > 300°.



Cyclodeca-3,8-dien-α-1,6-bis-trimethylammoniumjodid. Eine Lösung von 15,0 g (67,5 mMol) des N,N'-Tetramethyllderivates von (7α) in 100 ml Methanol wurde bei 0° mit 15 ml (240 mMol) Methyljodid versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei 22° reagierte die Lösung neutral, und es hatten sich 33,5 g (98%) Methojodid in Form von farblosen Kristallen abgeschieden, Smp. > 300°. Das Salz enthielt etwas mehr als ein Mol Kristallwasser, das erst nach energischem Trocknen abgegeben wurde. Das aus wässriger Lösung ausgefällte *Dipikrat* kristallisierte in gelben, prismatischen Kristallen. Nach dreimaligem Umlösen aus Wasser, Smp. 230°.



Cyclodeca-3,8-dien-β-1,6-bis-trimethylammoniumjodid. 15,0 g (67,5 mMol) des N,N'-Tetramethyllderivates von (7β) wurden in 100 ml Methanol gelöst und bei 0° mit 15 ml (240 mMol) Methyljodid versetzt. Diese Lösung wurde 48 Std. bei 22° stehengelassen. Dabei fielen 31,5 g (92%) Methojodid als farblose Kristalle aus, Smp. > 300°. Eine Probe wurde in Wasser gelöst und mit Pikrinsäure als *Dipikrat* ausgefällt. Nach dreimaligem Umlösen aus Wasser kristallisierte das Salz in feinen gelben Nadeln vom Smp. 308–310° (Zers.).



α- und β-1,6-Diaminocyclodecan (8) und Derivate. – (trans)-*α-1,6-Diaminocyclodecan* (8α). 18,7 g α-Diamin (7α) wurden im Autoklaven in 150 ml Äthanol gelöst und mit RANEY-Nickel bei 100° und 90 Atm. 6 Std. hydriert. Aus der vom Katalysator abfiltrierten Lösung wurde die Base mit konz. Salzsäure als *Hydrochlorid* ausgefällt, das in farblosen Nadeln auskristallisierte: 26,3 g (96%). Aus dem Salz wurde durch Freisetzen mit 50-proz. Kalilauge und Extraktion mit Äther die Base als blassgelbes, beim Stehen kristallisierendes Öl erhalten. 16,8 g (88%). An der Luft bildete sich sofort Karbaminat. Nach zweimaligem Destillieren im Hochvakuum, Sdp. 75°/0,005 Torr im Kugelrohr; Smp. 48–50°; Lit. Smp. 50°³).

(cis)-*β-1,6-Diaminocyclodecan* (8β). 21,2 g β-Diamin (7β) wurden in 100 ml Feinsprit gelöst, mit 25 ml konz. Salzsäure neutralisiert und mit 600 mg Platinoxyd hydriert. Nach 20 Std. war die Wasserstoffaufnahme beendet. Es hatte sich ein dicker Niederschlag von blassgrauen Kristallen gebildet, der sich in der Wärme wieder löste. Die Lösung wurde heiß vom Katalysator abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich in der Kälte 27,4 g (88%) farblose, prismatische Kristalle ab. Aus der Mutterlauge konnte nach dem Einengen eine zweite Fraktion von 2,5 g (8%) an *Hydrochlorid* gewonnen werden. Mit 50-proz. Kalilauge wurde aus dem Salz die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 18,7 g (86%) eines farblosen Öles zurück, das an der Luft Karbaminat bildete. Nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum, Sdp. 75°/0,005 Torr im Kugelrohr; Smp. 5–10°; Lit. Smp. 8–10°³).



N,N'-Diacetyl- α -1,6-diaminocyclodecan. Aus dem α -Diamin (8 α) wurde durch Umsetzen mit Acetanhydrid das Diacetyl derivat erhalten. Aus Methanol/Wasser farblose Oktaeder und Würfel, Smp. 296–297°; Lit. Smp. 296°³⁾.

C₁₄H₂₈N₂O₂ (254,36) Ber. C 66,10 H 10,30 N 11,01% Gef. C 66,15 H 10,24 N 11,21%

N,N'-Diacetyl- β -1,6-diaminocyclodecan. Das β -Diamin (8 β) wurde durch Behandeln mit Acetanhydrid ins Diacetyl derivat übergeführt. Aus wenig Methanol/Wasser farblose, rechteckige Stäbchen vom Smp. 236–256,5°; Lit. Smp. 253°³⁾.

C₁₄H₂₆N₂O₂ (254,36) Ber. C 66,10 H 10,30 N 11,01% Gef. C 66,36 H 10,29 N 11,15%

cis- und trans-2,3-Dihydroxy-1,2,3,4,5,8-hexahydronaphthalin (12) und Umwandlungsprodukte. – In einem 0,5 l Kolben mit Rührer wurden 13,2 g (0,1 Mol) Isotetralin (1) in 250 ml Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden 5 ml dest. Wasser und 33,4 g (0,2 Mol) Silberacetat gegeben und ein langsamer Stickstoffstrom durch das Gefäß geleitet. Innert 30 Min. wurden 25,1 g (0,1 Mol) Jod unter Röhren zugesetzt und bei 90° während 3 Std. unter Stickstoffatmosphäre weiter gerührt. Nachdem das Reaktionsprodukt auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde das ausgeschiedene Silberjodid abfiltriert und mit Eisessig gewaschen. Das Filtrat wurde bei 60° im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Methanol aufgenommen, mit 5-proz. methanolischer KOH-Lösung neutralisiert, mit 12 g fester Kalilauge versetzt und 12 Std. bei 22° unter Stickstoffatmosphäre hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit Eisessig neutralisiert, im Vakuum eingeengt, in Wasser aufgenommen und im Extraktionsapparat nach KUTSCHER-STREUDEL 20 Std. mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers blieben 10,5 g hellgelbe Kristalle zurück, die ein Gemisch der beiden Isomeren von (12) darstellten.

Zur Trennung wurde das Gemisch in 100 ml heissem Aceton gelöst. Beim Abkühlen schieden sich 5,0 g (30%) des *cis*-Isomeren in Form von farblosen, prismatischen Kristallen ab, Smp. 133–138°. Nach Umlösen aus Aceton, Smp. 139–140°.

C₁₀H₁₄O₂ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,48% Gef. C 72,49 H 8,28%

Aus der Mutterlauge schied sich beim Einengen das *trans*-Isomere ab: 4,2 g (25%) farblose feine Nadeln vom Smp. 110–118°. Nach je zweimaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, Smp. 120–122°.

C₁₀H₁₄O₂ (166,21) Ber. C 72,26 H 8,48% Gef. C 71,99 H 8,55%

cis-2,3-Dihydroxy-4^a-oktahydronaphthalin (16) und cis-2,3-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (15). 500 mg Diol (12) vom Smp. 138–140° wurden in 25 ml Feinsprit mit 100 mg 10-proz. Palladium auf Tierkohle hydriert, wobei zwischen 0,2 und 0,3 Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen wurden. Die Lösung wurde filtriert und ergab nach dem Einengen 450 mg farblose Nadeln vom Smp. 109–116°. Dieses Rohprodukt wurde durch Chromatographie an einer Säule von neutralem Aluminiumoxyd in zwei Fraktionen aufgeteilt. Durch Benzol/Äther 3:1 wurden etwa zwei Drittel des Materials eluiert, aus welchem nach viermaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff das *Diol* (16) in Form feiner prismatischer Stäbchen, Smp. 120–122°, erhalten wurde.

C₁₀H₁₆O₂ (168,23) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,12 H 9,51%

Der Rest des Materials auf der Säule wurde mit Aceton eluiert. Nach Umkristallisieren aus Hexan/Benzol 5:1 schmolz das *Diol* (15) bei 123–125°; Lit. Smp. 125°²¹⁾. UV.-Spektrum in Äthanol: $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ m}\mu$, ($\epsilon = 725$); 212 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 6600$).

C₁₀H₁₂O₂ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 73,33 H 7,52%

1,2-Di-(β -hydroxyäthyl)-cyclohexa-1,4-dien (14). 1,0 g *cis*-Diol (12), in 12,5 ml Eisessig und 37,5 ml Methanol gelöst, wurde mit 2,8 g Bleitetraacetat versetzt und 2 Std. bei 22° geschüttelt. Das gelbe Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit 50 ml Benzol extrahiert. Die Benzolextrakte wurden mit gesättigter Bicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Zurück blieb der rohe Dialdehyd (13) in Form eines übelriechenden gelben Öles; 0,82 g (84%).

Zur Reduktion wurde das ölige Rohprodukt in 50 ml abs. Äther gelöst, zu einer Suspension von 500 mg Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml abs. Äther getropft und 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Mit wenig Wasser wurde der Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid zerstört, die

ätherische Lösung vom Aluminiumschlamm abfiltriert und der Rückstand viermal mit Äther ausgekocht. Nach dem Einengen der vereinigten ätherischen Lösungen wurde 0,73 g (70%) eines zähen Öles erhalten, das beim Stehen zu einer weissen Masse erstarrte.

Nach viermaligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff farblose, prismatische Kristalle vom Smp. 62–63°. UV.-Spektrum in Äthanol: $\lambda_{\text{max}} = 196 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,02$); 261 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon = 1,66$). Die schwache Bande bei 261 $\text{m}\mu$ weist auf geringe Mengen einer Verunreinigung mit konjugierten Doppelbindungen hin.



Aus dem isomeren *trans*-Diol (12) wurde in analoger Reaktion dasselbe Diol (14) in 75% Ausbeute erhalten. Smp. 61–63°, Misch-Smp. 61–63°.

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Anstalt für organische Chemie an der Universität Basel (Leitung Herr E. THOMMEN), teils im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Herr Dr. H. GYSEL) ausgeführt. Die IR.- und UV.-Spektren wurden von Herrn K. STICH auf einem PERKIN-ELMER Spektrograph, Modell 21, resp. auf einem Unicam 1P28 aufgenommen.

SUMMARY

1,6-Dioxo-cyclodeca-3,8-diene (4) and the *cis* and *trans* forms of 1,6-diamino-cyclodeca-3,8-diene (7) have been synthesized from naphthalene via isotetralin (1). No transannular reaction was observed during the reduction of the dioxime of (4) to the diamine (7).

The β,γ -unsaturated diketone (4) has an abnormal UV.-absorption spectrum and shows an unusual tendency towards acetalisation.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

191. Über γ -Aryl- α,β -diketo-butyramide

19. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen¹⁾

von **H. Dahn** und **G. Rotzler²⁾**

(8. VII. 60)

Amide von α,β -Diketosäuren sind bisher kaum beschrieben worden; auf den üblichen Wegen der Amidherstellung aus den entsprechenden Estern dürften sie wegen Konkurrenzreaktionen³⁾ nicht leicht herzustellen sein. p-Chlor- und p-Brombenzoyl-glyoxylsäureamid wurden von KRÖHNKE⁴⁾ in eleganter Weise durch Kondensation von Phenacylpyridiniumsalzen mit Nitrosodimethylanilin und Natriumcyanid und anschliessende saure Hydrolyse der entstehenden Cyan-anile gewonnen. Ausserdem sind die cyclischen Diketoamide Pyromekazon⁵⁾ (= 2,3,4-Trioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin), sein 6-Carboxyderivat «Azon-carbonsäure»⁵⁾ und sein N-Anilino-

¹⁾ 18. Mitt.: H. DAHN, LOTTE LOEWE & C. A. BUNTON, Helv. 43, 320 (1960).

²⁾ Aus der Dissertation G. ROTZLER, Basel 1959.

³⁾ Die Ketogruppen reagieren bevorzugt: A. WAHL & M. DOLL, Bull. Soc. chim. France [4] 13, 468 (1913).

⁴⁾ F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 80, 298 (1947).

⁵⁾ H. OST, J. prakt. Chem. [2] 27, 257 (1883); A. PERATONER, Reale Accad. Lincei [5] 11, I, 327 (1902).