

## KURT SCHANK und BERND EISTERT

## Notiz über die bequeme Herstellung von Cycloundecanon

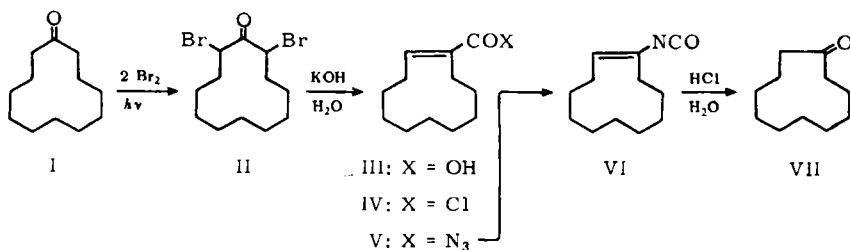
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken  
(Eingegangen am 8. August 1964)

Aus der Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1) (III), die auf bekannte Weise aus Cyclododecanon erhältlich ist, wurde über ihr Chlorid IV und ihr Azid V durch Curtius-Abbau das Isocyanat VI hergestellt, das sich mit hoher Ausbeute zum Cycloundecanon VII verkochen ließ.

Für die Synthese höherer Cycloalkan-1.3-dione<sup>1)</sup> wurden u. a. größere Mengen Cycloundecanon (VII) benötigt.

Man kann VII z. B. durch Acyloinkondensation von n-Nonan-dicarbonsäure-(1.9)-dimethylester und nachfolgende Reduktion<sup>2)</sup> oder durch 3fache Ringerweiterung von Cyclooctanon mit Diazomethan in Gegenwart von Lewis-Säuren<sup>3)</sup> erhalten, doch sind diese Verfahren präparativ schwierig durchzuführen und zu aufwendig.

Nachdem inzwischen W. ZIEGENBEIN<sup>4)</sup> gezeigt hat, daß man aus dem technisch zugänglichen Cyclododecanon (I) über dessen  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-Derivat (II) durch FAWORSKII-Umlagerung leicht die Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1) (III) erhält, wurde diese nun über ihr Chlorid IV in das Azid V umgewandelt. Letzteres, das man nicht zu isolieren braucht, erleidet CURTIUS-Umlagerung zum Isocyanat VI, das mit Salzsäure unmittelbar zum gewünschten Keton VII hydrolysiert wird.



IV wurde aus III mit 77%, VII aus IV ohne Isolierung der Zwischenstufen mit 93% Ausbeute erhalten.

Wir danken den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS auch an dieser Stelle für das Cyclododecanon.

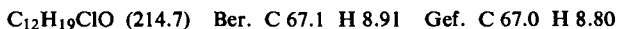
- 1) B. EISTERT und K. SCHANK, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 429; K. SCHANK und B. EISTERT, *Angew. Chem.* **76**, 604 [1964].
- 2) V. PRELOG, L. FRENKIEL, M. KOBELT und P. BARMAN, *Helv. chim. Acta* **30**, 1741 [1947].
- 3) EUGEN MÜLLER und M. BAUER, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 92 [1962], und zwar S. 96 und 107.
- 4) *Chem. Ber.* **94**, 2989 [1961].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.12-Dibrom-cyclododecanon (*II*) wurde nach W. ZIEGENBEIN<sup>4)</sup> hergestellt. Es empfiehlt sich, einen kleinen Überschuß Brom zu verwenden. „Brom DAB 6“ gab schlechtere Ausbb. als „Brom MERCK“. Aus 182 g *I* und 110 ccm *Brom* wurden insgesamt 204 g rohes, aber schon recht reines *II* erhalten.

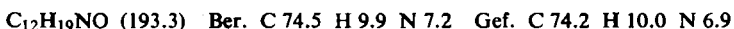
Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1) (*III*)<sup>4)</sup>: 700 g *II* (ca. 2 Mol) wurden unter kräftigem Rühren in die Lösung von 350 g *KOH*. (6.2 Mol) in 3150 ccm Wasser eingetragen. Man steigerte die Temp. allmählich auf 75°, hielt unter kräftigem Rühren 2 Stdn. bei dieser Temp., kühlte ab, filtrierte von ungelösten Produkten, ätherte zur Entfernung weiterer Verunreinigungen 2mal aus und säuerte die wäßr. Schicht unter Rühren mit 4*n* *HCl* an. Dabei fiel *III* in blaßgelben Kriställchen aus. (Das Filtrat enthielt nur noch Spuren davon, brauchte also nicht ausgeäthert zu werden.) Man nutschte scharf ab und trocknete 8 Stdn. im Vakuumtrockenschrank bei 70°. Ausb. 219 g, die als Rohprodukt weiter verarbeitet wurden.

Cycloundecen-(1)-carbonsäure-(1)-chlorid (*IV*): 219 g rohes *III* wurden in 324 ccm (536 g) reines Thionylchlorid eingerührt. Man erwärmte unter Rückfluß, bis sich nur noch geringe Mengen *SO*<sub>2</sub> und *HCl* entwickelten, zum Schluß 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad, und destillierte dann das überschüss. Thionylchlorid, zuletzt i. Vak., ab. Bei der fraktionierten Destillation des Rückstands gingen bei ca. 152°/10 Torr 185 g eines farblosen Öls über, das sich an der Luft allmählich zitronengelb färbte.



1-Isocyanato-cycloundecen-(1) (*VI*): In Anlehnung an eine Vorschrift zur Herstellung von Undecylisocyanat<sup>5)</sup> stellte man zunächst das Azid *V* her, indem man in einem 1-*l*-Weithals-Erlenmeyer-Kolben 32.6 g Natriumazid in 105 ccm Wasser löste und dazu unter Köhlen im Eisbad und heftigem Rühren die Lösung von 77 g *IV* in 210 ccm Aceton derart zutropfen ließ, daß die Temp. sich zwischen +10 und 15° hielt (plötzlichen Temp.-Anstieg unterbrach man durch Zugabe von Salz zum Eisbad). Nach beendetem Eintropfen rührte man noch 1 Stde. bei ca. 10° und gab in einen Scheidetrichter, wobei man kleine Mengen von ausgefallenem *NaCl* durch etwas Wasser in Lösung brachte. Man entfernte die untere, wäßr. Schicht und setzte den Scheidetrichter auf einen 2-*l*-Dreihalskolben, in welchem man unter Rühren und Rückfluß 300 ccm Benzol eben zum Sieden erhitzte (Siedesteinchen sind unerläßlich!). Man ließ die kalte Azidlösung allmählich zum heißen Benzol tropfen, wobei starke *N*<sub>2</sub>-Entwicklung auftrat, und hielt das Gemisch in lebhaftem Sieden, wobei das abdestillierende Wasser und ein Teil der Lösungsmittel durch einen zwischengeschalteten Abscheider entfernt wurden; die *N*<sub>2</sub>-Entwicklung wurde kontrolliert, indem man die Abgase durch eine Waschflasche leitete oder in einem Meßgefäß auffing. Nach Zugabe des gesamten *V* innerhalb von ca. 30 Min. erhitzte man noch bis zur Beendigung der *N*<sub>2</sub>-Entwicklung (nicht länger!) zum Sieden (ca. 90 Min.) und destillierte das Lösungsmittel, zuletzt i. Vak., ab.

Zur Isolierung des Isocyanats *VI* wurde der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von ca. 0.7 g *VII* gingen bei 126–129°/10 Torr 37.1 g (77%) eines farblosen, leicht beweglichen Öls über.



Im Destillationskolben hinterblieben 6.9 g eines hellbraunen, kristallinen Produkts, das nicht näher untersucht wurde. Das Destillat trübte sich an der Luft (Polymerisation) unter Gelbfärbung.

<sup>5)</sup> C. F. H. ALLEN und A. BELL, Organic Syntheses Coll. Voll. III, S. 846, 1955.

*Cycloundecanon (VII)*: Das rohe VI wurde ohne Destillation mit 180 ccm Dioxan und 150 ccm konz. Salzsäure unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis sich kein CO<sub>2</sub> mehr entwickelte (insgesamt ca. 9 l). Man kühlte ab, verdünnte mit 1000 ccm Eiswasser, ätherte 2 mal aus, trocknete die Ätherlösung über Magnesiumsulfat und entfernte den Äther. Der Rückstand ging nahezu ohne Vorlauf und Rückstand bei 117–118°/10 Torr über. (Lit.<sup>6)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 108°). Ausb. 56 g (93%, bez. auf IV).

<sup>6)</sup> L. RUZICKA, M. STOLL und H. SCHINZ, *Helv. chim. Acta* **11**, 670 [1928], und zwar S. 682/683.

---

© Verlag Chemie, GmbH. 1965 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher Sammelnummer 3635 — Fernschreiber 04 — 65516 chemieverl wnh. — Telegrammadresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt. — Preis jährlich DM 220. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 19.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., 694 Weinheim/Bergstr. — Postfach 129/149 — Postscheckkonten: 6 Frankfurt/M. Nr. 145314, Wien 108750, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Deutsche Bank A.G., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 11320; Dresdner Bank A.G., 68 Mannheim, Kto.-Nr. 24021; Volksbank eGmbH., 694 Weinheim/Bergstr., Kto.-Nr. 248; First National City Bank, New York, Kto.-Nr. 10200946. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.