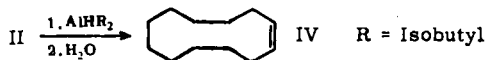


gelang durch Chromatographie an Aluminiumoxid. Reines III liefert unter gleichen Bedingungen ein Reaktionsgemisch gleicher Zusammensetzung. Entsprechende Gleichgewichtsuntersuchungen in Gegenwart von Alkali-hydroxid sind mit Cyclo-decin, -decin und -nonin schon beschrieben worden⁵⁾.

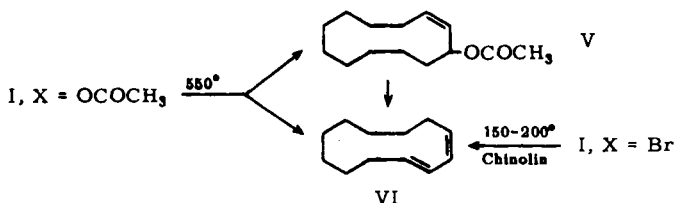
Die stereoselektiv verlaufende Hydrierung von II mit Diisobutylaluminiumhydrid liefert praktisch isomerenfreies *cis*-Cyclododecen (IV) (der Gehalt an *trans*-Isomeren wurde gaschromatographisch zu <0.4% gefunden) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchung am Hexin-(3)⁶⁾. IV war bisher nur auf anderen, z. T. umständlichen Wegen zugänglich^{2,7)}.



Cyclododecadien-(1.3) (VI) wurde vor kurzem durch Bromierung von Cyclododecen mit *N*-Brom-succinimid zu 3-Brom-cyclododecen, und daraus mit Chinolin vorwiegend in der *trans-trans*-Form erhalten⁸⁾. Diese Herstellung ist aufwendig und wenig ergiebig. VI ist ferner in geringer Menge als Nebenprodukt bei der katalyt. Isomerisierung von Cyclododecenoxid zu 3-Hydroxy-cyclododecen isoliert worden⁹⁾. Aus 3-Hydroxy-cyclododecen wurde ein Cyclododecadien-(1.3) unbestimmter Konfiguration auch von anderen Autoren erhalten¹⁰⁾. Vom Cyclooctadien-(1.5) war bereits bekannt, daß es mit Reagenzien wie Eisencarbonylen und Metallsalzen¹¹⁾, ferner mit Kalium-*tert.*-butylat¹²⁾, glatt zu Cyclooctadien-(1.3) isomerisiert werden kann.

Cyclododecadien-(1.5) liefert unter diesen Bedingungen und auch rein thermisch¹³⁾ das Divinyl-cyclohexan¹³⁾. Wir erwarteten nun mit Cyclododecadien-(1.5)¹⁴⁾ eine Isomerisierung zu Cyclododecadien-(1.3) (VI), die aber weder nach Zugabe von Eisenpentacarbonyl noch in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butylat bei Temperaturen von 100–200° erfolgte.

Schließlich konnte VI in guter Ausbeute aus Cyclododecandiol-(1.2)-diacetat (I, X = OCOCH₃) durch Pyrolyse gewonnen werden. Daneben entsteht durch unvoll-



5) W. R. MOORE und H. R. WARD, J. Amer. chem. Soc. **85**, 86 [1963].

6) G. WILKE und H. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 3444 [1956].

7) A. C. COPE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **82**, 1744 [1960]; M. SVOBODA und J. SICHER, Chem. and Ind. **1959**, Nr. 9, S. 290; CHEM. WERKE HÜLS AG (Erf. K. ROMBUSCH und W. STUMPF), D.A.S. 1150675 v. 9. 11. 61/27. 6. 1963.

8) ESSO RES. AND ENGG. CO. (Erf. E. H. PERRY JR.), Amer. Pat. 3093693 vom 16. 2. 61/11. 6. 1963.

9) W. KIRCHHOF, Chem. Werke Hüls AG, unveröffentl. Versuche aus der Wissenschaftl. Abteilung.

10) M. F. BARTLETT, S. K. FIGDOR und K. WIESNER, Canad. J. Chem. **30**, 291 [1952].

11) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK (Erf. D. WITTENBERG und H. SEIBT), Dtsch. Bundespat. 1136329 v. 22. 2. 61/13. 9. 1962.

12) D. DEVAPRAKHARA, C. G. CARDENAS und P. D. GARDNER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1553 [1963].

13) C. A. GROB, H. LINK und P. W. SCHIESS, Helv. chim. Acta **46**, 483 [1963].

14) CHEMISCHE WERKE HÜLS AG (Erf. W. STUMPF und K. ROMBUSCH), Dtsch. Bundespat. 1138764 vom 19. 5. 61/31. 10. 1962.

ständige Umsetzung das Cyclododecen-(1)-ol-(3)-acetat (V), das wieder eingesetzt werden kann und VI ergibt. Auch aus 1,2-Dibrom-cyclododecan (I, X = Br) und Chinolin entsteht VI, jedoch ist die Ausbeute mäßig. Daneben wurde in beträchtlicher Menge ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Cyclododecen isoliert.

Das aus I, X = OCOCH₃, und I, X = Br, erhaltene VI ist nach dem IR-Spektrum und Gaschromatogramm das reine *cis-trans*-Isomere. VI gibt mit Maleinsäureanhydrid ein Dien-Addukt, das im Gegensatz zu dem nach l. c.¹⁰⁾ erhaltenen kristallisiert und sich bei ca. 190° zersetzt.

Wir danken Frau Dr. TH. BÖHM-GÖSSL und Herrn G. PEITSCHER für die Aufnahme und Interpretation der Absorptionsspektren, ferner Herrn Dr. L. ROHRSCHEIDER für die gaschromatographischen Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Cyclododecin (II) und 1-Chlor-cyclododecen-(1)

a) 200 g I, X = Cl¹⁾, und eine Lösung von 100 g Natriumhydroxid in 250 g Methanol werden in einem Schüttelautoklaven 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Man entfernt nach dem Abkühlen das ausgefallene Salz und nicht umgesetztes Natriumhydroxid auf einer Nutsche. Nach weitgehendem Abdestillieren des Methanols wird mit Wasser gewaschen, die organ. Phase abgetrennt und die wäßr. Phase mit Äther geschüttelt. Die beiden organischen Phasen werden vereinigt, getrocknet und nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Von 62–70°/1 Torr destillieren 114 g eines farblosen Öles. Nach Fraktionierung an der Drehbandkolonne erhält man 84 g (64%) *Cyclododecin* (II), Sdp.₂₀ 135.5°; Sdp.₃ 91.5°; n_D^{20} 1.4917. Das IR-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur²⁾ angegebenen überein.

C₁₂H₂₀ (164.2) Ber. C 87.80 H 12.20 Hydrierjodzahl 309.5
Gef. C 87.76 H 12.44 Hydrierjodzahl 296

Die aus 29 g bestehende höhersiedende Fraktion ist *1-Chlor-cyclododecen-(1)*, Sdp.₂ 95°; n_D^{20} 1.4997.

C₁₂H₂₁Cl (200.6) Ber. C 71.84 H 10.46 Cl 17.70 Gef. C 72.26 H 10.75 Cl 17.22

b) 237 g I, X = Cl, und eine Lösung von 120 g Natriumhydroxid in 290 g Methanol werden in einem Schüttelautoklaven 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie unter a) wird an einer 60-cm-Kolonnen (Raschig-Ringe) i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Man erhält bei 1.0 Torr folgende Fraktionen:

1. Frakt. (72–73.5°): 89.3 g
2. Frakt. (73–75.5°): 12.0 g
3. Frakt. (75.5–91.0°): 31.0 g

Die 1. und 2. Frakt. besteht aus *Cyclododecin* und 3–4% *Cyclododecadien-(1,2)* (IR-Spektrum). Das Gemisch der vereinigten Anteile aus der 3. Frakt., dem Kolben- und Kolonnenrückstand besteht nach Chlorgehalt und Auswertung des IR-Spektrums aus einem Gemisch von 40% *Cyclododecin* und 60% *1-Chlor-cyclododecen-(1)*. Insgesamt erhält man 118.3 g (72%) *Cyclododecin* (eingerechnet die geringe Menge *Cyclododecadien-(1,2)*) neben 12.7% *1-Chlor-cyclododecen-(1)*.

Isomerisierungsversuch: 2.0 g II und 6 ccm einer Lösung von 8 g Natriumhydroxid in 50 ccm Methanol erhitzt man in einem Bombenrohr 12 Stdn. auf 180°. Der Inhalt des Rohres wird

nach dem Erkalten in Wasser eingerührt. Anschließend extrahiert man mit Äther. Die Ätherlösung wird getrocknet, das Lösungsmittel abgetrieben und der Rückstand i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Man erhält bei 129–131°/30 Torr 1.3 g, n_D^{20} 1.4958. Die Auswertung des IR-Spektrums (Absorptionsbande bei 5.14 μ) identifiziert das Reaktionsprodukt als ein Gemisch aus II und 28% III, in Übereinstimmung mit dem refraktometrisch ermittelten Wert.

Cyclododecadien-(1.2) (III) (mit G. PEITSCHER): Wie vorstehend werden 6.0 g II 12 Stdn. auf 180° erhitzt und analog aufgearbeitet. Das Destillat (5.0 g; n_D^{20} 1.4960) wird in wenig Isooctan aufgenommen und ein Teil (entsprechend 2 g Destillat) an einer Al₂O₃-Säule (200 × 2 cm, stand. nach BROCKMANN) mit Isooctan chromatographiert. Die Eluate werden IR-spektroskopisch geprüft. III tritt zuerst aus der Säule aus. Nach Vereinigen der Eluate wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Abdampfrückstand wird i. Hochvak. umkondensiert und liefert ca. 500 mg reines III; n_D^{20} 1.5071; Sdp.₁₀ 109°; Sdp.₄₀ 145°; Sdp.₁₀₀ 172°.

C₁₂H₂₀ (164.2) Ber. C 87.80 H 12.20 Hydrierjodzahl 309.5

Gef. C 87.80 H 12.37 Hydrierjodzahl 310

Das IR-Spektrum zeigt eine ausgeprägte Bande bei 5.14 μ (1950/cm) (—C=C=C-Valenzschwingung) und eine typische bei 11.43 μ (875/cm) (—CH=C=CH-Wagging-Schwingung).

Die katalyt. Hydrierung von III (Pt/C) ergibt *Cyclododecan*.

cis-Cyclododecen (IV): In einem sorgfältig getrockneten, mit N₂ gespülten Kolben läßt man 48 g (0.41 Mol) *Diisobutylaluminiumhydrid* zu 33 g (0.2 Mol) II unter gelegentlichem Umschütteln und unterhalb von 40° langsam eintropfen. Dabei beobachtet man nur eine sehr geringe Selbsterwärmung. Nach beendigtem Eintropfen hält man noch 3–4 Stdn. auf 45°. Nach Abkühlen im Eis-Bad wird vorsichtig mit 35 ccm Methanol zersetzt. Dabei entweicht Isobutan. Das ausgefallene Methylat löst man mit verd. Schwefelsäure. Die wäbr. Phase, über der sich der Kohlenwasserstoff absetzt, wird ausgeäthert. Die Ätherextrakte werden mit dem abgeschiedenen Kohlenwasserstoff vereinigt und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wird an der Wasserstrahlpumpe entfernt. Es verbleibt ein Rest von 30 g. 26 g liefern bei Vak.-Destillation an einer Drehbandkolonne nach einem kleinen Vorlauf 20 g einer bei 121°/13 Torr übergelenden farblosen Flüssigkeit (n_D^{20} 1.4871). Sie besteht nach gaschromatographischer Untersuchung aus *cis-Cyclododecen* (IR-Spektrum^{2,7)} und 12% unumgesetztem II. Die Trennung gelingt chromatographisch an Aluminiumoxid (stand. nach BROCKMANN) mit Isooctan als Eluiermittel.

cis.trans-Cyclododecadien-(1.3) (VI)

a) *Aus 1.2-Dibrom-cyclododecan (I, X = Br)*: Ein Gemisch aus 125 g I, X = Br, und 180 g *Chinolin* (frisch dest.) wird unter Stickstoff 8 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mehrmals mit Wasser, dann mit verd. Schwefelsäure und anschließend mit verd. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgetrieben. Es verbleiben 46.0 g. Bei der Vak.-Destillation gehen von 60–100°/1 Torr 42.3 g (von 70–80°/1 Torr 24.3 g) einer farblosen Flüssigkeit über. Von der Gesamtmenge werden 34.3 g an einer Drehband-Kolonne destilliert:

1. (bis 76°/4 Torr):	3.4 g	5. (82–111°/4 Torr):	4.2 g
2. (76–78°/4 Torr):	10.1 g	6. (111°/4 Torr):	1.8 g
3. (78–82°/4 Torr):	2.7 g		
4. (82°/4 Torr):	7.6 g		

Die 2. Frakt. ist ein Gemisch aus *cis*- und *trans-Cyclododecen* in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum⁷⁾, n_D^{20} 1.4860.

C₁₂H₂₂ (166.1) Ber. C 86.66 H 13.34 Gef. C 86.98 H 12.98

Die 4. Frakt. ist gaschromatographisch reines *cis.trans-Cyclododecadien-(1.3)* (VI); n_D^{20} 1.5195.

$C_{12}H_{20}$ (164.1) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.76 H 12.21

IR-Spektrum: intensive Banden bei 982/cm *trans*-Doppelbindung und 708/cm *cis*.

Die 6. Frakt. ist nicht völlig reines Brom-cyclododecen, wahrscheinlich *1-Brom-cyclododecen-(1)*.

$C_{12}H_{21}Br$ (245.1) Ber. C 58.74 H 8.85 Br 32.40 Gef. C 59.29 H 8.82 Br 31.20

b) *Aus Cyclododecandiol-(1.2)-diacetat (I, X = OCOCH₃)*: Ein mit Biersätteln (Keramikmaterial) gefülltes, senkrecht stehendes Quarzrohr (100 × 5 cm) wird mit Stickstoff gespült und auf 500° geheizt. Der Druck im Reaktionsrohr wird auf 20 Torr reduziert. Über eine Kapillare, die in eine Stickstoffatmosphäre eintaucht, wird die Stickstoff-Füllung im Rohr gewährleistet. Unter diesen Bedingungen werden innerhalb von 6 Stdn. 656 g (2.3 Mol) geschmolzenes *Cyclododecandiol-(1.2)-diacetat* (hergestellt aus *Cyclododecandiol-(1.2)* und Acetanhydrid. Sdp._{0.7} 130–132°; Schmp. 62°; bei Verwendung von reinem *cis-Cyclododecandiol-(1.2)* Schmp. 72°) eingetropf.

Der Ofenastrag wird in einer mit Eis gekühlten Vorlage, der eine auf –30 bis –40° gekühlte zweite nachgeschaltet ist, aufgefangen. Die gesammelten Reaktionsprodukte werden vereinigt, mit dem gleichen Vol. Äther versetzt, mit Wasser und anschließend mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen der organ. Phase mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 50 g eines Vorlaufes (Sdp.₄ 86–96°), der (nach IR-Untersuchung) vorwiegend aus mehrfach ungesätt. aliph. Kohlenwasserstoffen besteht, 141 g *cis.trans-Cyclododecadien-(1.3)* (VI), 143 g *Cyclododecen-(1)-ol-(3)-acetat* (V) (n_D^{20} 1.4825) und 150 g unverändertes Ausgangsprodukt. Ausb. an VI 48%, bezogen auf umgesetztes Ausgangsprodukt. Da ferner unter gleichen Bedingungen V zu 46% in VI übergeführt werden kann, errechnet sich unter Berücksichtigung der anfallenden Menge des Monoacetates V eine Ausb. von 61% VI.

Bei Redestillation einer Probe an der Drehbandkolonne geht VI bei 82°/4 Torr über; n_D^{20} 1.5195. Das Produkt ist gaschromatographisch einheitlich. Das IR-Spektrum stimmt mit dem eines nach a) erhaltenen Produkts überein.

Bei 550° unter sonst gleichen Bedingungen erhält man unter Berücksichtigung des nicht-umgesetzten Ausgangsproduktes und des z. T. in VI überführbaren V das *cis.trans-Cyclododecadien-(1.3)* in 72-proz. Ausb.