

Manfred Mühlstädt und Jürgen Graefe

Synthesen cycloaliphatischer Ketone aus Cyclododecatrien-(1.5.9), I

Die Reaktion von Cyclododecatrien-(1c.5t.9t)*) mit Dichlorcarben

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 8. Oktober 1965)

Bei der Reaktion mit Dichlorcarben zeigen die Doppelbindungen des Cyclododecatriens-(1c.5t.9t) unterschiedliche Reaktivität. Während in erster Stufe bevorzugt eine *trans*-Doppelbindung reagiert, erfolgt dann selektiv Angriff der *cis*-Doppelbindung. Mit **1**, **3**, **5** und **7** wurden Verbindungen zugänglich, die zur Synthese von 13-, 14- und 15-Ring-Verbindungen dienen können.

Nachdem durch die Untersuchungen des Arbeitskreises von G. Wilke über die Cyclooligomerisation von Butadien¹⁾ die Cyclododecatriene-(1.5.9) in eleganter Synthese zugänglich geworden sind, dürfte, wie zahlreiche Arbeiten zeigen, die Synthese von Derivaten des Cyclododecans mit relativ geringem Aufwand zu bewältigen sein. Da durch Ringverengung auch Cycloundecan-Abkömmlinge hergestellt werden konnten²⁾, erschien es uns interessant, Cyclododecatrien-(1.5.9) zur Synthese größerer Ringe zu verwenden, ohne jedoch dabei einen Reaktionsweg über Cyclododecanon zu wählen³⁾. Wir setzten deshalb Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) mit Dichlorcarben um, da sich die gebildeten gem.-Dihalogen-cyclopropane⁴⁾ unter geeigneten Bedingungen in 13-, 14- und 15-Ring-Verbindungen umwandeln lassen sollten.

Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) wurde nach Parham und Schweizer⁵⁾ mit Trichloressigsäure-äthylester und Natriummethylat in n-Hexan zur Reaktion gebracht. Man erhält unter diesen Bedingungen ein Gemisch von Additionsprodukten, da ein Molekül Cyclododecatrien mit einem, zwei oder drei Äquivalenten Dichlorcarben unter Bildung der Addukte **1**, **5** oder **7** reagieren kann. Wie Tab. 1 zeigt, ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vom Molverhältnis Olefin : Trichloressigsäure-äthyl-

*) Bei nachgestellten Stellungsangaben besagen die Buchstaben *c* bzw. *t* neben der Ziffer, daß die vom betreffenden Kohlenstoffatom ausgehende Doppelbindung *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration besitzt; s. dazu Beilsteins Handb. der organ. Chemie, III. Ergänzungswerk.

1) G. Wilke, Angew. Chem. **75**, 10 (1963); zur Herstellung der Cyclododecatriene vgl. auch H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller und G. Wilke, Makromolekulare Chem. **69**, 18 (1963).

2) a) W. Ziegenbein, Chem. Ber. **94**, 2989 (1961); b) Chemische Werke Hüls AG (Erf. W. Dittmann und W. Kirchhof), D. A. S. 1158060, C. 1964, 42-2360.

3) Über die Herstellung von Cyclotridecanon aus Cyclododecanon, vgl. a) E. Müller und M. Bauer, Liebigs Ann. Chem. **654**, 92 (1962); b) L. I. Sacharkin, L. P. Winogradowa, W. W. Kornewa und Ss. I. Sawjalow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 1309; s. auch W. Kirchhof, W. Stumpf und W. Franke, Liebigs Ann. Chem. **681**, 32 (1965).

4) W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

5) W. E. Parham und E. E. Schweizer, J. org. Chemistry **24**, 1733 (1959).

ester abhängig. (Die Zusammensetzung des Gemisches wurde ermittelt, indem man **1** und **5** durch Vakuumdestillation abtrennte und aus dem Rückstand **7** durch Chromatographieren an Aluminiumoxid isolierte.)

Tab. 1. Reaktion von Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) mit Dichlorcarben

Molverhältnis CCl ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ : Cyclododecatrien	1	% Ausb. ^{a)} 5	7
0.5	92	5	0
1	84	12	Spuren
2	37	46	11
10	0	Spuren	78

a) Bezogen auf umgesetztes Olefin.

1 und **5** sollten Gemische isomerer Verbindungen darstellen, da der Angriff des Dichlorcarbens an den *cis*- und *trans*-Doppelbindungen des Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) erfolgen kann. Bei einigen Additionsreaktionen zeigen diese unterschiedliche Reaktivität.

Während bei *trans*-Additionen z. B. von Halogenen^{6,7)}, Chlorwasserstoff⁸⁾ und Essigsäure⁸⁾ an das Olefin kein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen zu beobachten ist, verlaufen *cis*-Additionen gewöhnlich unter bevorzugtem Angriff einer *trans*-Doppelbindung (vgl. Reduktion mit Diimin⁹⁾, Oxydationen mit Osmiumtetroxid¹⁰⁾ und Kaliumpermanganat¹⁰⁾, Addition von Diäthylboran¹¹⁾, Reaktion mit Nitrosylchlorid^{1,12)}, Epoxydation mit Persäuren^{1,6)}). Eine Erklärung findet dieses Verhalten in der unterschiedlichen Stabilität der cyclischen Übergangszustände bei *cis*-Additionen an *cis*- bzw. *trans*-Doppelbindungen^{9,10,12)}. Beim Angriff einer zweiten Doppelbindung hat man auch bei *cis*-Additionen noch Unterschiede zu machen: Diimin⁹⁾, Osmiumtetroxid¹⁰⁾ und Kaliumpermanganat¹⁰⁾ reagieren bevorzugt mit der im Molekül noch vorhandenen *trans*-Doppelbindung, während bei der Epoxydation¹³⁾ in zweiter Stufe bevorzugt die *cis*-Doppelbindung angegriffen wird. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß jene Reaktionen über 5- bzw. 6-Zentren-Übergangszustände verlaufen, während die Epoxydation mit Persäuren einen dreigliedrigen Übergangszustand durchläuft. Außerdem könnte hier der beim Angriff der ersten Doppelbindung gebildete Dreiring sterische Einflüsse geltend machen. Ein 3-Zentren-Übergangszustand wird auch bei der Bildung von Cyclopropanen aus Olefinen und Carbenen angenommen, so daß sich für die Reaktion von Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) mit Dichlorcarben analoge Verhältnisse wie bei der Epoxydation ergeben sollten.

⁶⁾ L. I. Sacharkin und W. W. Kornewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **132**, 1078 (1960).

⁷⁾ H. Takahasi und M. Yamaguchi, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **83**, 1042 (1962); vgl. C. A. **59**, 11 285 (1965).

⁸⁾ L. I. Sacharkin, W. W. Kornewa und A. W. Jorgensen, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **138**, 373 (1961).

⁹⁾ M. Ohno und M. Okamoto, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2423; vgl. auch H. Nozaki und R. Noyori, J. org. Chemistry **30**, 1652 (1965).

¹⁰⁾ M. Ohno und S. Torimitsu, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2259.

¹¹⁾ R. Köster und G. Griaznow, Angew. Chem. **73**, 171 (1961).

¹²⁾ M. Ohno, M. Okamoto und N. Naruse, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1971.

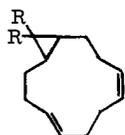
¹³⁾ M. Mühlstädt und J. Graefe, unveröffentlichte Versuche.

Bei dem Angriff einer Doppelbindung durch Dichlorcarben sollte also bevorzugt eine *trans*-Doppelbindung reagieren. Das Reaktionsprodukt **1** mußte demnach aus zwei Isomeren bestehen, von denen die *trans*-Form **1a** neben der *cis*-Form **1b** über das statistisch zu erwartende Verhältnis 2 : 1 hinaus im Überschuß vorhanden sein sollte. Obwohl durch Gaschromatographie keine Isomerentrennung gelang (die starke Polarität der Halogenatome läßt die durch die Doppelbindungen bedingten Polaritätsunterschiede wohl nicht zur Geltung kommen^{*)}, wiesen Intensitätsvergleiche der IR-Absorptionsbanden bei 703/cm (*cis*-Doppelbindung) und 972/cm (*trans*-Doppelbindung) auf die Anwesenheit beider Verbindungen hin. Um Aufschluß über ihr Verhältnis zu erhalten, reduzierten wir die *gem.*-Dihalogen-cyclopropane nach Petrow¹⁴⁾ mit einer Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak. Diese zu Cyclopropanen führende Reaktion verläuft ohne Änderung der sterischen Verhältnisse. Wir konnten ferner zeigen, daß eine Isomerisierung der Doppelbindungen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht erfolgt (s. unten). Das bei der Reduktion erhaltene Bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4.8) (**2**) besteht nach gaschromatographischer Analyse aus zwei Isomeren im Verhältnis 4 : 1. Durch präparative Gaschromatographie konnte die Hauptkomponente in reiner Form isoliert werden. Ihr schreiben wir nach Intensitätsmessungen der IR-Banden bei 702/cm (*cis*-Doppelbindung) und 970/cm (*trans*-Doppelbindung) sowie einer Bande bei 1020/cm (Cyclopropan) die Struktur eines *trans*-Bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4*c*.8*t*) (**2a**) zu. Die zweite Komponente konnte auf 70% angereichert werden; nach dem IR-Spektrum (Absorption bei 970 und 1020/cm) handelt es sich um *cis*-Bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4*t*.8*t*) (**2b**).

Da auch die Reduktion eines durch Hydrierung von **1** erhaltenen Gemisches von *trans*- (**3a**) und *cis*-13.13-Dichlor-bicyclo[10.1.0]tridecan (**3b**) mit Natrium in Ammoniak ein Gemisch von *trans*- (**4a**) und *cis*-Bicyclo[10.1.0]tridecan (**4b**) im Verhältnis 4 : 1 liefert, kann eine Isomerisierung der Doppelbindungen bei der Reduktion von **1** ausgeschlossen werden. Da **4a** auch durch Hydrierung von **2a** mit Platin erhalten werden konnte, ist seine Struktur gesichert. Die ausgeführten Versuche zeigen, daß die Reaktivität der *trans*-Doppelbindungen des Cyclododecatriens-(1*c*.5*t*.9*t*) gegenüber Dichlorcarben doppelt so groß wie die der *cis*-Doppelbindung ist. Analog zur Epoxydation sollte jedoch beim Angriff einer zweiten Doppelbindung durch Dichlorcarben die Reaktivität der *cis*-Doppelbindung in **1a** höher liegen. Da die Auftrennung von **5** in die isomeren Komponenten **5a** und **5b** nicht gelang, reduzierten wir das Gemisch wiederum mit Natrium in Ammoniak und erhielten dabei ein Gemisch von *cis.trans*-Tricyclo[11.1.0.0^{8,10}]tetradecen-(4*t*) (**6a**) und *trans.trans*-Tricyclo[11.1.0.0^{8,10}]tetradecen-(4*c*) (**6b**) im Verhältnis 5 : 1. **6a** wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert, sein IR-Spektrum zeigt keine Absorption im Gebiet um 700/cm (*cis*-Doppelbindung), wohl aber bei 973/cm (*trans*-Doppelbindung) und 1022/cm (Cyclopropan).

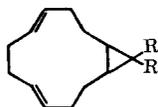
^{*)} *Ann. b. d. Korr.* (4. 2. 1966): Unter diesen Aspekten sind wohl auch die inzwischen von J. M. Locke und E. W. Duck, *Chem. and Ind.* **1965**, 1727, veröffentlichten Ergebnisse zu werten, daß bei der Reaktion von Cyclododecatrien-(1*c*. 5*t*. 9*t*) mit $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Na}$ in Diglyme nur **1a** gebildet werden soll. Unter den von Locke und Duck beschriebenen Bedingungen gelang uns auch keine gaschromatographische Auftrennung von **3a** und **3b**, die unabhängig voneinander aus *trans*- bzw. *cis*-Cyclododecen hergestellt wurden.

¹⁴⁾ O. M. Nefedow, N. N. Nowitzkaja und A. D. Petrow, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **152**, 629 (1963).



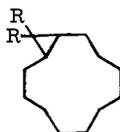
1a: R = Cl

2a: R = H



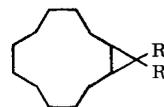
1b: R = Cl

2b: R = H



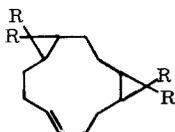
3a: R = Cl

4a: R = H



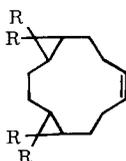
3b: R = Cl

4b: R = H



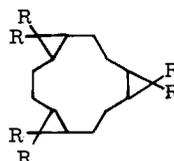
5a: R = Cl

6a: R = H



5b: R = Cl

6b: R = H



7: R = Cl

8: R = H

6b konnte nicht isoliert werden, das Auftreten einer Absorptionsbande bei 700/cm im IR-Spektrum des Gemisches scheint uns jedoch hinreichender Beweis für seine Struktur zu sein. Diese Ergebnisse zeigen, daß der weitere Angriff bevorzugt an der *cis*-Doppelbindung erfolgt.

Bei der Reduktion von **7** wurde ein *cis.trans.trans*-Tetracyclo[12.1.0.04.6.09.11]-pentadecan (**8**) erhalten, das gaschromatographisch einheitlich ist.

Nach Abschluß unserer Versuche wurden uns Untersuchungen von *Nozaki, Kawanisi* und *Noyori*¹⁵⁾ über die Simmons-Smith-Reaktion mit Cyclododecatrien-(1*c*.5*t*.9*t*) bekannt. Auch hier erfolgt anfangs stereoselektiv Angriff einer *trans*-Doppelbindung (die größere Selektivität im Vergleich zu Dichlorcarben ist durch die geringere Reaktivität des Reagens bedingt), während bei weiterer Reaktion vorwiegend die *cis*-Doppelbindung reagiert.

Wir danken Herrn Dr. *R. Borsdorf* für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. *F. J. Strüber* für die gaschromatographischen Untersuchungen sowie den Herren *R. Martin* und Dipl.-Chem. *H. P. Dörfler* für die Anfertigung der Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche

Bei den *gaschromatographischen Trennungen* wurden folgende stationäre Phasen verwendet:

a) für analytische Untersuchungen: 15% Mannit-hexapropionitril-äther auf Sterchamol und 15% Adipinsäure-äthylenglykol-polyester auf Sterchamol;

b) für präparative Trennungen: 20% Apiezon M auf Sterchamol.

13.13-Dichlor-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4.8) (**1**): Zu einer Suspension von 40.5 g (0.75 Mol) Natriummethylat in einer Lösung von 81 g (0.5 Mol) Cyclododecatrien-(1*c*.5*t*.9*t*)¹⁾ in 200 ccm n-Hexan gab man bei -10° unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff in 2 Stdn. 96 g (0.5 Mol) Trichloressigsäure-äthylester. Nachdem man weitere 4 Stdn. bei -10° gerührt hatte, ließ man das Gemisch langsam auf Raumtemperatur kommen und rührte noch 2 Stdn., bevor man mit Wasser versetzte. Die Hexanschicht wurde abgetrennt, getrocknet und das

¹⁵⁾ *H. Nozaki, M. Kawanisi* und *R. Noyori*, J. org. Chemistry 30, 2216 (1965).

Lösungsmittel abdestilliert. Die Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen ergab nach einem Vorlauf von 8.5 g (10.5%) unumgesetztem Olefin 92 g (84%, bez. auf umgesetztes Olefin) **1** vom Sdp._{0.4} 105–106°. n_D^{20} 1.5297.

IR: 703 (*cis*-Olefin), 972/cm (*trans*-Olefin).

$C_{13}H_{18}Cl_2$ (245.2) Ber. C 63.68 H 7.40 Gef. C 63.65 H 7.36

Aus dem Destillationsrückstand konnten 17.5 g (12%, bez. auf umgesetztes Olefin) **5** isoliert werden.

9.9.14.14-Tetrachlor-tricyclo[11.1.0.0^{8.10}]tetradecen-(4) (**5**): 81 g (0.5 Mol) *Cyclododecatrien-(1c.5t.9t)* wurden wie voranstehend mit 191.5 g (1 Mol) *Trichloressigsäure-äthylester* und 81 g (1.5 Mol) *Natriummethylat* in 300 ccm n-Hexan umgesetzt. Bei der Destillation wurden nach einem Vorlauf von 4 g (5%) *Cyclododecatrien* und 43 g (37%, bez. auf umgesetztes Olefin) **1** 72 g (46%, bez. auf umgesetztes Olefin) **5** vom Sdp._{0.3} 151–153° erhalten. n_D^{20} 1.5472.

IR: 685 (*cis*-Olefin), 973/cm (*trans*-Olefin).

$C_{14}H_{18}Cl_4$ (328.1) Ber. C 51.24 H 5.53 Gef. C 51.51 H 5.63

Aus dem Rückstand waren 21.5 g (11%, bez. auf umgesetztes Olefin) **7** erhältlich.

5.5.10.10.15.15-Hexachlor-tetracyclo[12.1.0.0^{4.609.11}]pentadecan (**7**): 16.2 g (0.1 Mol) *Cyclododecatrien-(1c.5t.9t)* wurden mit 191.5 g (1.0 Mol) *Trichloressigsäure-äthylester* und 81 g (1.5 Mol) *Natriummethylat* in 200 ccm n-Hexan umgesetzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein zähes Harz, das in Benzol gelöst und an Al_2O_3 (Aktivität I, neutral) chromatographiert wurde. Dabei wurden 32 g (78%) **7** als sehr zähe Flüssigkeit erhalten, aus der bisher kein kristallines Produkt isoliert werden konnte. n_D^{20} 1.5610.

$C_{15}H_{18}Cl_6$ (411.0) Ber. C 43.83 H 4.41 Gef. C 44.21 H 4.50

13.13-Dichlor-bicyclo[10.1.0]tridecan (**3**): 49 g (0.2 Mol) **1** in 150 ccm Essigester wurden in Gegenwart von Platindioxid hydriert, bis die berechnete Menge *Wasserstoff* aufgenommen war. Ausb. quantitativ. Sdp._{0.4} 104°. n_D^{20} 1.5094.

$C_{13}H_{22}Cl_2$ (249.2) Ber. C 62.65 H 8.90 Gef. C 62.68 H 9.06

Bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4.8) (**2**): 49 g (0.2 Mol) **1** wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und bei -70° innerhalb von 30 Min. zu einer Lösung von 18.4 g (0.8 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm Ammoniak gegeben. Nach 2stdg. Rühren bei -70° gab man 42.8 g (0.8 Mol) Ammoniumchlorid hinzu und ließ auf Raumtemperatur kommen, wobei Ammoniak verdampfte. Nach Zugabe von Wasser und üblicher Aufarbeitung erhielt man 29 g (82%) **2**. Sdp.₂ 79–81°. n_D^{20} 1.5026.

IR: 702 (*cis*-Olefin), 970 (*trans*-Olefin), 1020/cm (Cyclopropan).

$C_{13}H_{20}$ (176.3) Ber. C 88.56 H 11.44 Gef. C 88.74 H 11.24

Nach gaschromatographischer Untersuchung bestand das Produkt aus zwei Isomeren im Verhältnis 4:1. Die Hauptkomponente konnte durch präparative Gaschromatographie isoliert und als *trans-Bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4c.8t)* (**2a**) identifiziert werden. Sdp.₂ 79–80°. n_D^{20} 1.5033 (Lit.¹⁵): Sdp.₁₀ 112–114°; n_D^{20} 1.5038).

IR: 702, 970 und 1020/cm.

$C_{13}H_{20}$ (176.3) Ber. C 88.56 H 11.44 Gef. C 88.71 H 11.28

Die zweite Komponente, nicht völlig rein erhältlich, ist *cis-Bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4t.8t)* (**2b**).

IR: 970 und 1027/cm.

Bicyclo[10.1.0]tridecan (**4**): 24.9 g (0.1 Mol) **3** wurden wie voranstehend mit 9.2 g (0.4 Mol) Natrium in flüssigem Ammoniak reduziert. Ausb. 15.5 g (86%). Sdp.₃ 80–82°. n_D^{20} 1.4818.

IR: 1020/cm.

C₁₃H₂₄ (180.3) Ber. C 86.58 H 13.42 Gef. C 86.90 H 13.18

4 bestand aus zwei Isomeren im Verhältnis 4 : 1, die Hauptkomponente konnte durch inneren Standard als *trans-Bicyclo[10.1.0]tridecan* (**4a**)¹⁵⁾ identifiziert werden. Diese Verbindung wurde durch Hydrierung von **2a** in Methanol über Platin erhalten. Sdp.₃ 80–82°. n_D^{20} 1.4815.

C₁₃H₂₄ (180.3) Ber. C 86.58 H 13.42 Gef. C 86.84 H 13.25

Tricyclo[11.1.0.0^{8.10}]tetradecen-(4) (**6**): Herstellung aus 49.2 g (0.15 Mol) **5** durch Reduktion mit 27.6 g (1.2 Mol) Natrium in flüssigem Ammoniak bei –70°. Ausb. 18.5 g (65%). Sdp.₂ 94–95°. n_D^{20} 1.5009.

IR: 700, 973 und 1022/cm.

C₁₄H₂₂ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.51 H 11.34

Nach gaschromatographischer Untersuchung bestand **6** aus 2 Isomeren im Verhältnis 5 : 1, von denen die Hauptkomponente, *cis.trans-Tricyclo[11.1.0.0^{8.10}]tetradecen-(4t)* (**6a**), durch präparative Gaschromatographie isoliert werden konnte. Sdp.₂ 95°. n_D^{20} 1.5022 (Lit.¹⁵⁾: Sdp.₃ 95–97°; n_D^{20} 1.5022).

IR: 973 und 1022/cm.

cis.trans.trans-Tetracyclo[12.1.0.0^{4.6.09.11}]pentadecan (**8**): 20.5 g (0.05 Mol) **7** wurden mit 13.8 g (0.6 Mol) Natrium in flüssigem Ammoniak bei –70° reduziert. Ausb. 10 g (49%). Sdp.₂ 84–86°. n_D^{20} 1.4860 (Lit.¹⁵⁾: Sdp.₁ 80–84°; n_D^{20} 1.4855).

IR: 1022/cm.

C₁₅H₂₄ (204.3) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.02 H 11.79

[474/65]