

Manfred Mühlstädt und Jürgen Graefe

Synthesen cycloaliphatischer Ketone aus Cyclododecatrien-(1.5.9), II<sup>1)</sup>

## Herstellung von Cyclanonen durch Hydratisierung cyclischer Allene<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 10. August 1966)

Durch Hydratisierung cyclischer Allene (2) mittels 88-proz. Schwefelsäure in Gegenwart von Hydrochinon lassen sich leicht Cyclanone (3) herstellen. Eine Homologisierung cyclischer Allene gelang durch Umsetzung mit Dihalogencarbenen, Hydrierung der dabei gebildeten 1.1-Dihalog-2-methylen-cyclopropan-Derivate (4) zu gesättigten *gem.*-Dihalog-cyclopropanen (1) und deren Umsetzung mit Lithiumalkylen.

Aus Cyclododecatrien-(1.5.9) sollten sich durch Ringerweiterung sonst schwer zugängliche größere Ringe in bequemer Weise herstellen lassen, ohne daß man einen Reaktionsweg über Cyclododecanon wählt. Wir hatten deshalb Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) mit Dichlorcarben umgesetzt<sup>1)</sup>. Im Gegensatz zu den durch Simmons-Smith-Reaktion hergestellten Cyclopropanen, deren Hydrogenolyse nicht zu einer Ringerweiterung führte<sup>3)</sup>, lassen sich die dabei erhaltenen *gem.*-Dichlor-cyclopropane leicht in 13-, 14- und 15-Ring-Verbindungen umwandeln.

Nach Doering und La Flamme sind durch Umsetzung von *gem.*-Dibrom-cyclopropanen mit Magnesium oder Natrium Allene zugänglich<sup>4)</sup>. Die Reaktion war jedoch nicht auf *gem.*-Dichlor-cyclopropane auszuweiten. Diese lassen sich mittels Magnesium und Alkyl- oder Arylhalogeniden in Allene umwandeln<sup>5)</sup>, man erhält aber bei mäßiger Ausbeute wesentliche Mengen an Cyclopropan als Nebenprodukt. Bessere Ergebnisse liefert die Umsetzung von *gem.*-Dihalog-cyclopropanen mit Lithiumalkylen<sup>6,7)</sup>; aus bicyclischen Verbindungen kann man so unter Ringerweiterung cyclische Allene herstellen.

Die durch Hydrierung eines Gemisches von *trans*-13.13-Dichlor-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4c.8t) und *cis*-13.13-Dichlor-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4t.8t) erhaltenen stereoisomeren 13.13-Dichlor-bicyclo[10.1.0]tridecane (1a)<sup>1)</sup> konnten durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Äther in 79-proz. Ausbeute zu Cyclotridecadien-(1.2)

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: M. Mühlstädt und J. Graefe, Chem. Ber. 99, 1192 (1966).

<sup>2)</sup> Vorläufige Mitteil.: M. Mühlstädt und J. Graefe, Z. Chem. 6, 69 (1966).

<sup>3)</sup> H. Nozaki, M. Kawanisi und R. Noyori, J. org. Chemistry 30, 2216 (1965).

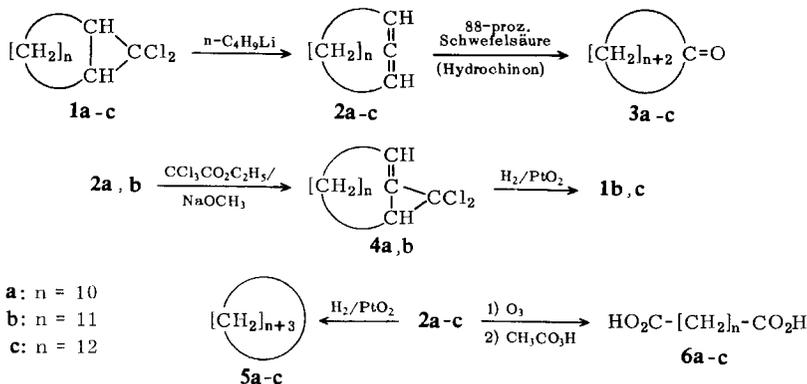
<sup>4)</sup> W. v. E. Doering und P. M. La Flamme, Tetrahedron [London] 2, 75 (1958); Carwin Co. (Erf. W. v. E. Doering und P. M. La Flamme) Amer. Pat. 2 933 544, C. 1965, 41–2582.

<sup>5)</sup> T. J. Logan, Tetrahedron Letters [London] 1961, 173; Procter & Gamble Co. (Erf. T. J. Logan) Amer. Pat. 3 096 384, C. A. 59, 13 821 (1963).

<sup>6)</sup> W. R. Moore und H. R. Ward, J. org. Chemistry 25, 2073 (1960); 27, 4179 (1962).

<sup>7)</sup> L. Skattebøl, Tetrahedron Letters [London] 1961, 167; Acta chem. scand. 17, 1683 (1963).

(2a) umgewandelt werden. Als Nebenprodukt entstand zu 2–3% Bicyclo[10.1.0]tridecan<sup>1,3</sup>). Bildung von Cyclotridecin wurde nicht beobachtet. Analog gelang die Darstellung von 2a aus den stereoisomeren 13.13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecanen<sup>8</sup>). Das IR-Spektrum von 2a zeigt die für Allene typische C=C=C-Valenzschwingung<sup>9</sup>) bei 1963/cm. Durch Hydrierung erhielt man aus dieser Verbindung unter Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff Cyclotridecan (5a). Ozonolyse und nachfolgende Oxidation der Ozonide mit Peressigsäure<sup>10</sup>) ergab aus 2a Dodecandisäure (6a).



Durch Hydratisierung von Allenen lassen sich leicht Ketone synthetisieren.

So erhielten *Gustavson* und *Demjanoff*<sup>11)</sup> bei der Reaktion von Allen mit konzentrierter Schwefelsäure Aceton. Aus 4-Chlor-butadien-(1.2) konnte mit 80-proz. Schwefelsäure 4-Chlor-butanon-(2) hergestellt werden<sup>12)</sup>. *Hennion* und *Sheehan*<sup>13)</sup> sowie *Logan*<sup>5)</sup> hydratisierten terminale Allene in Gegenwart von Quecksilbersulfat mit verdünnter Schwefelsäure. Die Hydratisierung disubstituierter Allene wie Heptadien-(2.3) und 7-Methyl-octadien-(3.4) führten *Fedorowa* und *Petrow*<sup>14)</sup> mit 80-proz. Schwefelsäure in Anwesenheit von Hydrochinon durch.

Während bei Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat kaum Umsetzung in gewünschter Weise zu beobachten war, gelang uns die Hydratisierung des cyclischen Allens 2a mit 88-proz. Schwefelsäure in Gegenwart von Hydrochinon. Dabei entstand in sehr guter Ausbeute Cyclotridecanon (3a), das als Semicarbazon isoliert und aus diesem in üblicher Weise gewonnen wurde. 3a wurde dabei gaschromatographisch rein erhalten. Es ist so aus Cyclododecatrien-(1.5.9) in einer vierstufigen Synthese mit einer Ausbeute von 50% zugänglich geworden<sup>15)</sup>.

<sup>8)</sup> M. Mühlstädt und J. Graefe, unveröffentlicht.

<sup>9)</sup> L. J. Bellamy, „The Infra-red Spectra of Complex Molecules“, 2nd Ed., S. 61, 62, London/New York 1958.

<sup>10)</sup> H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. **567**, 96 (1950).

<sup>11)</sup> G. Gustavson und M. Demjanoff, J. prakt. Chem. (2) **38**, 202 (1888).

<sup>12)</sup> W. H. Carothers, G. J. Berchet und A. M. Collins, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4066 (1932).

<sup>13)</sup> G. F. Hennion und J. J. Sheehan, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1964 (1949).

<sup>14)</sup> A. W. Fedorowa und A. A. Petrow, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1755 (1962).

<sup>15)</sup> H. Nozaki, S. Katô und R. Noyori, Canad. J. Chem. **44**, 1021 (1966), haben inzwischen unabhängig von uns 3a aus Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) über 2a erhalten. Diese Autoren umgehen eine Hydratisierung des Allens 2a, indem sie dieses zu Cyclotridecin isomerisieren, das dann in Anwesenheit von Quecksilbersulfat mit verd. Schwefelsäure 3a liefert.

Cyclotetradecanon (**3b**) und Cyclopentadecanon (**3c**) konnten analog durch Hydratisierung von Cyclotetradecadien-(1.2) (**2b**) bzw. Cyclopentadecadien-(1.2) (**2c**) hergestellt werden.

Für die Synthese der Verbindungen **2b** und **2c** fanden wir einen Weg, der zur Homologisierung (Ringerweiterung oder Kettenverlängerung) von Allenen allgemein anwendbar sein sollte. Bei der Reaktion von Allenen mit Dihalogencarbenen entstehen 1.1-Dihalog-2-methylen-cyclopropane<sup>16,17</sup>, aus denen wir durch Hydrierung gesättigte *gem.*-Dihalog-2-cyclopropane herstellten. Diese liefern dann, wie oben bereits ausgeführt wurde, mit *n*-Butyllithium die homologen Allene. Aus **2a** erhielten wir so bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester und Natriummethylat in *n*-Hexan 14.14-Dichlor-bicyclo[11.1.0]tetradecen-(1) (**4a**). Die Hydrierung dieser Verbindung lieferte 14.14-Dichlor-bicyclo[11.1.0]tetradecan (**1b**), aus dem dann mit *n*-Butyllithium **2b** erhalten wurde. Die Ausbeute dieser Homologisierung betrug, ausgehend von **2a**, 62%. **2c** konnte auf gleiche Weise aus **2b** über 15.15-Dichlor-bicyclo[12.1.0]pentadecen-(1) (**4b**) und 15.15-Dichlor-bicyclo[12.1.0]pentadecan (**1c**) in 59-proz. Ausbeute hergestellt werden.

Bei der Hydrierung erhält man aus **2b** und **2c** Cyclotetradecan (**5b**) bzw. Cyclopentadecan (**5c**), während durch Ozonolyse Tridecandisäure (**6b**) bzw. Tetradecondisäure (**6c**) hergestellt werden können.

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

## Beschreibung der Versuche

### Cyclotridecadien-(1.2) (**2a**)

a) Zu einer Lösung von 74.8 g (0.3 Mol) **1a**<sup>1)</sup> in 150 ccm absol. Äther tropfte man unter Rühren und Durchleiten von Argon bei  $-25^{\circ}$  in 1 Stde. 25.6 g (0.4 Mol) *n*-Butyllithium in Äther (ca. 2 m). Man rührte noch 2 Stdn. bei  $-25^{\circ}$  und ließ dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Der Überschuß an Butyllithium wurde mit Wasser zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen. Bei der Destillation erhielt man neben wenig Bicyclo[10.1.0]tridecan<sup>1,3)</sup> 42.3 g (79%) **2a** vom Sdp.<sub>0.2</sub>  $64-65^{\circ}$ .  $n_D^{20}$  1.5057.

IR: 1963/cm (C=C=C).

$C_{13}H_{22}$  (178.3) Ber. C 87.56 H 12.44 Hydrierjodzahl 285

Gef. C 87.28 H 12.23 Hydrierjodzahl 286

b) Auf gleiche Weise kann **2a** durch Umsetzung von *cis*- und *trans*-13.13-Dibrom-bicyclo[10.1.0]tridecan<sup>3)</sup> mit *n*-Butyllithium (Ausb. 81%) oder Methyllithium (Ausb. 86%) hergestellt werden.

Cyclotetradecadien-(1.2) (**2b**): 79 g (0.3 Mol) **1b** wurden wie vorstehend mit 25.6 g (0.4 Mol) *n*-Butyllithium umgesetzt. Ausb. 45.6 g (79%). Sdp.<sub>0.25</sub>  $78-79^{\circ}$ .  $n_D^{20}$  1.5018.

IR: 1963/cm (C=C=C).

$C_{14}H_{24}$  (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Hydrierjodzahl 264

Gef. C 87.45 H 12.77 Hydrierjodzahl 263

<sup>16)</sup> W. J. Ball und S. R. Landor, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 246.

<sup>17)</sup> A. Bezaguet, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **254**, 3371 (1962).

*Cyclopentadecadien-(1.2)* (**2c**): Analog aus 55.5 g (0.2 Mol) **1c** und 17.3 g (0.27 Mol) *n*-Butyllithium. Ausb. 33 g (80%). Sdp.<sub>0.2</sub> 84.5–85°.  $n_D^{20}$  1.5000.

IR: 1961/cm (C=C=C).

$C_{15}H_{26}$  (206.4) Ber. C 87.29 H 12.71 Hydrierjodzahl 246

Gef. C 87.06 H 12.53 Hydrierjodzahl 244

*Cyclotridecanon* (**3a**): 8.9 g (0.05 Mol) **2a** wurden mit 0.2 g Hydrochinon versetzt und mit 30 ccm 88-proz. Schwefelsäure 20 Min. geschüttelt. Danach wurde die Mischung auf Eis gegossen, mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und mehrmals mit Äther extrahiert. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen. Das Keton wurde in üblicher Weise als Semicarbazon gefällt, aus dem es durch Zersetzung mit Säuren rein isoliert wurde. Ausb. 7.5 g (76%). Schmp. 31–32° (Äthanol) (Lit.<sup>18</sup>): Schmp. 32°.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 114–114.5° (Eisessig) (Lit.<sup>19</sup>): 113–114°.

*Cyclotetradecanon* (**3b**): Aus 9.6 g (0.05 Mol) **2b** wie vorstehend. Ausb. 8.2 g (78%). Schmp. 53–53.5° (Äthanol) (Lit.<sup>18</sup>): Schmp. 52–53°.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 118.5° (Eisessig) (Lit.<sup>19</sup>): Schmp. 117–118°.

*Cyclopentadecanon* (**3c**): Durch Hydratisierung aus 10.3 g (0.05 Mol) **2c**. Ausb. 8.1 g (72%). Schmp. 62° (Äthanol) (Lit.<sup>18</sup>): Schmp. 63°.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 105° (Eisessig) (Lit.<sup>19</sup>): Schmp. 105–106°.

*14.14-Dichlor-bicyclo[11.1.0]tetradecen-(1)* (**4a**): Zu einer Suspension von 40.5 g (0.75 Mol) Natriummethylat in einer Lösung von 89.2 g (0.5 Mol) **2a** in 300 ccm *n*-Hexan gab man bei –10° unter Rühren und Durchleiten von Argon in 2 Stdn. 115 g (0.6 Mol) Trichloressigsäure-äthylester. Nachdem man weitere 3 Stdn. bei –10° gerührt hatte, ließ man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. kommen und rührte noch 2 Stdn., ehe man mit Wasser versetzte. Die organische Schicht wurde dann abgetrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Bei der Destillation erhielt man 108.5 g (83%) **4a**. Sdp.<sub>0.5</sub> 118–119°.  $n_D^{20}$  1.5218.

IR: 1753/cm (C=C).

$C_{14}H_{22}Cl_2$  (261.2) Ber. C 64.37 H 8.49 Gef. C 64.29 H 8.53

*15.15-Dichlor-bicyclo[12.1.0]pentadecen-(1)* (**4b**): Wie vorstehend aus 48.1 g (0.25 Mol) **2b**, 57.5 g (0.3 Mol) Trichloressigsäure-äthylester und 21.6 g (0.4 Mol) Natriummethylat. Ausb. 53.7 g (78%) **4b**. Sdp.<sub>0.2</sub> 127–128°.  $n_D^{20}$  1.5183.

IR: 1750/cm (C=C).

$C_{15}H_{24}Cl_2$  (275.3) Ber. C 65.44 H 8.79 Gef. C 65.43 H 8.73

*14.14-Dichlor-bicyclo[11.1.0]tetradecan* (**1b**): Aus 91.4 g (0.35 Mol) **4a** durch Hydrieren in Essigester bei Raumtemp. und Normaldruck mit Platindioxid. Ausb. 87.5 g (95%). Sdp.<sub>0.4</sub> 116–117°.  $n_D^{20}$  1.5098.

$C_{14}H_{24}Cl_2$  (263.3) Ber. C 63.87 H 9.19 Gef. C 63.85 H 9.47

*15.15-Dichlor-bicyclo[12.1.0]pentadecan* (**1c**): Herstellung wie vorstehend aus 82.6 g (0.3 Mol) **4b**. Ausb. 79.6 g (95%). Sdp.<sub>0.2</sub> 126–127°.  $n_D^{20}$  1.5088.

$C_{15}H_{26}Cl_2$  (277.3) Ber. C 64.97 H 9.45 Gef. C 65.34 H 9.22

<sup>18</sup>) L. Ruzicka, M. Stoll und H. Schinz, *Helv. chim. Acta* **9**, 249 (1926).

<sup>19</sup>) E. Müller und M. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 92 (1962).

*Cyclotridecan (5a)*: 1.78 g (10 mMol) **2a** wurden bei Raumtemp. und Normaldruck in Gegenwart von Platindioxid hydriert, bis die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen worden war. Ausb. quantitativ. Schmp. 23.5–24° (Methanol) (Lit.<sup>20</sup>): Schmp. 23.5°).

*Cyclotetradecan (5b)*: Wie vorstehend aus 1.92 g (10 mMol) **2b**. Ausb. quantitativ. Schmp. 54.5° (Methanol) (Lit.<sup>20</sup>): Schmp. 54.2°).

*Cyclopentadecan (5c)*: Durch Hydrierung aus 2.06 g (10 mMol) **2c**. Ausb. quantitativ. Schmp. 62° (Methanol) (Lit.<sup>20</sup>): Schmp. 62.1°).

*Dodecandisäure (6a)*: Herstellung durch *Ozonolyse* von 1.78 g (10 mMol) **2a** in Essigester bei –25° und nachfolgende Oxydation mit *Peressigsäure*. Ausb. 1.2 g (52%). Schmp. 126.5 bis 127° (Methanol/Wasser) (Lit.: Schmp. 124.5–125.5°<sup>21</sup>); 126–127°<sup>18</sup>).

*Tridecandisäure (6b)*: Wie vorstehend aus 1.92 g (10 mMol) **2b**. Ausb. 1.35 g (55%). Schmp. 113° (Methanol/Wasser) (Lit.<sup>22</sup>): Schmp. 112–113°).

*Tetradecandisäure (6c)*: Aus 2.06 g (10 mMol) **2c**. Ausb. 1.65 g (64%). Schmp. 125–125.5° (Methanol/Wasser) (Lit.<sup>23</sup>): Schmp. 124°).

<sup>20</sup>) L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, *Helv. chim. Acta* **28**, 395 (1945); **29**, 1611 (1946).

<sup>21</sup>) H. Noerdlinger, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **23**, 2356 (1890).

<sup>22</sup>) J. Walker und J. S. Lumsden, *J. chem. Soc. [London]* **79**, 1196 (1901).

<sup>23</sup>) M. Barrowclift und F. B. Power, *J. chem. Soc. [London]* **91**, 508 (1907).