

Kurt Schank und Jörg Heiner Felzmann

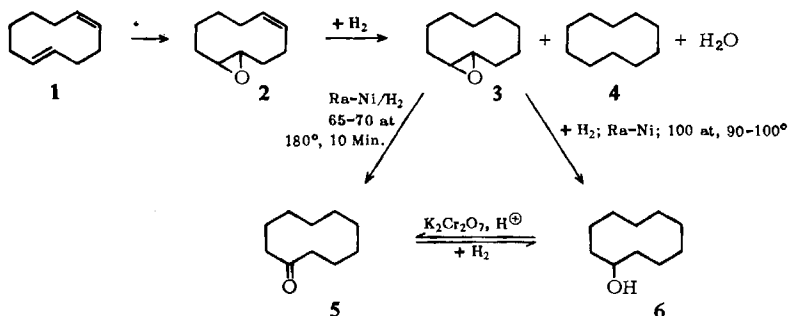
## Hydrierende Isomerisierung von Cyclodecadien-(1*t*.5*c*)-*trans*-epoxid. Eine bequeme Methode zur Herstellung von Cyclodecanon

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 20. Juni 1967)

Ausgehend von Cyclodecadien-(1*t*.5*c*)\*) konnte Cyclodecanon durch Epoxydation und anschließende hydrierende Isomerisierung in guter Ausbeute erhalten werden.

Cyclodecanon wurde bisher vorwiegend aus Cyclooctanon durch  $\text{AlCl}_3$ -katalysierte Ringerweiterung mit Diazomethan<sup>1)</sup> oder durch Acyloinkondensation von Sebacinsäure-dimethylester zum Sebacoïn und dessen Reduktion<sup>2)</sup> hergestellt. Während bei der ersten Methode die Schwierigkeit in der Abtrennung der niederen und höheren homologen Ringketone liegt, sind bei der zweiten sowohl Ausbeute als auch präparativer Aufwand wenig erfreulich. Nach einer neuen Methode<sup>3)</sup> konnte Cyclodecanon aus Cyclodecadien-(1*t*.5*c*) in drei Stufen (Epoxydation, Hydrierung zum Cyclodecanol und anschließende Oxydation) leicht in größerer Menge erhalten werden. Bei der Nacharbeitung dieser letzten Vorschrift unter variierten Bedingungen wurden folgende überraschende Ergebnisse erhalten:



\*) Den *Chemischen Werken Hüls* danken wir für die freundliche Überlassung einer größeren Menge Cyclodecadien-(1*t*.5*c*).

1) Eugen Müller und M. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **654**, 92 (1962).

2) V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt und P. Barman, *Helv. chim. Acta* **30**, 1741 (1947).

3) G. Wilke und P. Heimbach, *Privatmittel.*; präparative Durchführung beschrieben bei: K. Schank, B. Eistert und J. H. Felzmann, *Chem. Ber.* **99**, 1414 (1966), auf S. 1422.

1) Bei der Hydrierung von **2** in Petroläther bei Normaltemperatur und 50 at Wasserstoffdruck mit Raney-Nickel-Katalysator<sup>4)</sup> entstand **3** als Hauptprodukt neben einer beträchtlichen Menge **4**; mit 10proz. Palladiumkohle als Katalysator und Essigester als Lösungsmittel wurde unter Normalbedingungen ausschließlich **3** in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten.

2) Wurde **3** mit Raney-Nickel unter 65–70 at Wasserstoffanfangsdruck 10 Min. auf 178–180° erhitzt, so isomerisierte das Epoxid unmittelbar zu **5**, ohne daß nennenswerte Mengen an **4** und **6** entstanden.

3) Wurde der gleiche Versuch mit Raney-Nickel unter Stickstoff wiederholt, so blieb das Epoxid ebenso wie beim alleinigen Erhitzen auf 180° unverändert; ein Isomerisierungsversuch mit Magnesiumjodid, wie er zur Herstellung von Cyclododecanon aus Cyclododecenoxid<sup>5)</sup> erfolgreich angewendet wurde, blieb bei **3** erfolglos; **3** wurde sogar von Lithiumalanat in siedendem Tetrahydrofuran nicht angegriffen.

Diese experimentellen Befunde lassen nur einen Schluß zu: Im Falle von **3** wirkt das System *Raney-Nickel/Hochdruckwasserstoffatmosphäre* als spezifischer Isomerisierungskatalysator. Ob andere Epoxide analog reagieren, muß noch untersucht werden. Unseres Wissens ist eine solche Isomerisierung unter den genannten Bedingungen noch nicht beobachtet worden; in der Literatur<sup>6)</sup> wird die Hydrierung von Oxiranen stets als hydrogenolytische Spaltung des Dreirings ohne vorhergehende Isomerisierung formuliert. Zwar werden viele Epoxide bei Temperaturen oberhalb 300° je nach Struktur mehr oder weniger leicht thermisch isomerisiert<sup>7)</sup>; diese Möglichkeit schied aber hier in Anbetracht der durchgeführten Versuche aus. Als Reaktionsfolge ergab sich also eine Hydrierung des ungesättigten Epoxids **2** zum gesättigten **3**<sup>8)</sup>, dessen Isomerisierung zum Keton **5** und erst dann, wenn die Weiterhydrierung nicht unterbunden wurde, eine Reduktion zum Alkohol **6**. Zur präparativen Herstellung von **5** wurde deshalb abweichend von der Literatur<sup>3)</sup> die Hydrierung nach erfolgter Isomerisierung abgebrochen und das in guter Ausbeute entstandene Keton durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Eistert, danken wir für sein förderndes Interesse.

4) Aktiver Raney-Nickel-Katalysator unter Wasser, aus Ni-Al-Legierung 50/50 (Degussa)

5) *Studienges. Kohle mbH.* (Erf. G. Wilke und P. W. Borner), Dtsch. Bundes-Pat. 1075601 v. 18. 8. 1960, C. 1961, 3170.

6) Neuere Zusammenfassung über die Reduktion von Epoxiden: G. Dittus in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 442, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1965.

7) l. c.<sup>6)</sup>, S. 435.

8) A. C. Cope, M. Brown und H.-H. Lee, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2855 (1958).

## Beschreibung der Versuche

### *Cyclodecen-trans-epoxid*<sup>8)</sup> (3)

a) 152.2 g (1.0 Mol) *Cyclodecadien-(1t.5c)-trans-epoxid* (2) wurden mit 75 ccm Petroläther (Siedebereich 65–85°) und 10 g Raney-Nickel im Autoklaven unter Rühren vermischt und bei Raumtemperatur und 50 at Wasserstoff hydriert. Nach Aufnahme von ca. 1 Mol *Wasserstoff* wurde die Hydrierung abgebrochen, vom Katalysator abfiltriert und fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von 23 g (überwiegend Cyclodecan) destillierte das *Epoxid* bei 102–106°/11–12 Torr; Ausb. 117.7 g (76.4%).

b) 15.2 g (0.1 Mol) *Epoxid* 2 wurden mit 20 ccm Essigester verdünnt, mit 100 mg 10proz. Palladiumkohle versetzt, auf 40° erwärmt und bei Normaldruck hydriert. Sobald keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte, wurde die Hydrierung abgebrochen und wie unter a) aufgearbeitet. Es fanden sich 13.2 g 3 (85.6%) vom Sdp.<sub>9–10</sub> 103–104° (Lit.<sup>8)</sup>: Sdp.<sub>6</sub> 94°).

*Cyclodecanon* (5): In einem Autoklaven mit Heiz- und Rührvorrichtung wurden 117.7 g (764 mMol) 3, 135 ccm Petroläther (Siedebereich 65–85°) und 10 g Raney-Nickel gemischt. Danach wurde Wasserstoff bis zu einem Druck von 65–70 at eingefüllt und auf 178–180° aufgeheizt. Diese Temperatur wurde genau 10 Min. eingehalten, dann der Wasserstoffüberdruck rasch abgelassen (Zeitdauer vom Anheizen bis zum Entspannen 45–50 Min.). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde vom Katalysator abfiltriert und i. Vak. fraktioniert. Neben einem Vorlauf von 12.3 g, aus Cyclodecan und nicht umgesetztem 3 bestehend, fanden sich 76.4 g (65%) *Cyclodecanon* (5), die bei 104–114°/13–14 Torr destillierten. Die in der Literatur<sup>3)</sup> beschriebene Reinigung über das Semicarbazon lieferte Cyclodecanon höchster Reinheit (Sdp.<sub>10</sub> 103–103.5°; Schmp. 25.5°).

Die Herstellung von Cyclodecanon aus dem ungesättigten Epoxid 2 konnte in einem Arbeitsgang durchgeführt werden, wobei die Ausbeute an Keton infolge der Bildung von Cyclodecan während der ersten Phase der Hydrierung etwas niedriger lag.

[277/67]