

Michael Hanack, Charles E. Harding und Jean-Luc Derocque

## Transanulare Umlagerungen von Cyclododecinylderivaten

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

(Eingegangen am 13. September 1971)

Cyclododecin-(5)-yl-[*p*-nitro-benzoat] (**1c**) solvolysiert in wäßr. Äthanol unter transanularer Beteiligung der Dreifachbindung etwa 20mal schneller als *cis*-Cyclododecen-(5)-yl-[*p*-nitro-benzoat] (**6**). Als einziges Reaktionsprodukt wird 1-Oxo-decalin (**5**) erhalten. Die hohe Umlagerungstendenz von Cyclododecinylderivaten wird auch an verschiedenen anderen Reaktionen nachgewiesen: Cyclododecin-(5)-ol-(1) (**1b**) wird mit Äthanol, Salzsäure quantitativ zu **5** isomerisiert, Cyclododecin-(5)-yl-amin (**1d**) reagiert mit salpetriger Säure unter teilweiser Umlagerung ebenfalls zu **5**. Cyclododecin-(5)-on-(1) (**4**) wird mit Mineralsäuren sowie mit Bortrifluorid in 1-Oxo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (**14**) umgelagert. Über vergleichende Versuche an 1-Methylheptin-(5)-yl-Verbindungen (**7**) wird berichtet.

### Transanular Rearrangements of Cyclododecynyl Derivatives

5-Cyclododecyn-1-yl *p*-nitrobenzoate (**1c**) solvolyses in aqueous ethanol with transanular participation of the triple bond about 20 times faster than *cis*-5-cyclododecen-1-yl *p*-nitrobenzoate (**6**). The only product of the reaction is 1-oxodecaline (**5**). The high tendency of rearrangement of cyclododecynyl derivatives can also be shown in various other reactions: 5-Cyclododecyn-1-ol (**1b**) in ethanolic hydrochloric acid is quantitatively isomerized to **5**; treatment of 5-cyclododecyn-1-ylamine (**1d**) with nitrous acid also results in partial rearrangement to **5**. 5-Cyclododecyn-1-one (**4**) is rearranged with mineral acids as well as with boron trifluoride to 1-oxo-4a(8a)-octaline (**14**). Similar experiments with 1-methyl-5-heptyn-1-yl compounds (**7**) are reported.

Carboniumionen-Reaktionen, die unter Beteiligung von Doppelbindungen ablaufen, sind in großer Zahl bekannt und sowohl in Bezug auf die dabei entstehenden cyclischen Produkte als auch in Bezug auf den Mechanismus ausführlich studiert worden. Besonders gut untersucht wurden Reaktionen unter Beteiligung einer homoallylständigen

- <sup>1)</sup> Zusammenfassende Darstellung: M. Hanack und H. J. Schneider, *Angew. Chem.* **79**, 709 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 666 (1967); *Fortschr. chem. Forsch.* **8**, 554 (1967).
- <sup>2)</sup> Z. B. W. S. Johnson, D. M. Barley, R. A. Bell und U. Owajang, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1959 (1964); P. D. Bartlett, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 45 (1962); P. D. Bartlett, W. D. Closson und T. J. Cogdell, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1308 (1965); W. S. Johnson, M. F. Semmelhack, M. U. S. Sultanbawa und L. A. Dolak, *ebenda* **90**, 2996 (1968).
- <sup>3)</sup> Z. B. M. Hanack und J. Häfner, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2131; *Chem. Ber.* **99**, 1077 (1966); M. Bertrand und M. Santelli, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **259**, 2251 (1964); **266**, 231 (1968); *Chem. Commun.* **1968**, 718; M. Santelli und M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 2511, 2515; Th. L. Jacobs und R. S. Macomber, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 4824 (1969).

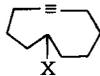
Doppelbindung<sup>1)</sup>, aber auch weiter vom funktionellen Kohlenstoffatom entfernte Doppelbindungen<sup>2)</sup> sowie kumulierte Doppelbindungen in Homoallylderivaten<sup>3)</sup> können bei Carboniumionen-Reaktionen zu cyclischen Produkten reagieren.

Umlagerungsreaktionen unter Beteiligung einer Dreifachbindung wurden von uns zuerst an Homopropargylsulfonaten (Tosylaten, *m*-Nitro-benzolsulfonaten, Trifluormethansulfonaten) beobachtet, die bei Solvolysereaktionen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Ionisierungsstärke zu Alkylcyclobutanonen und Alkylcyclopropylketonen reagieren<sup>4)</sup>.

Neben der Homopropargyl-Umlagerung wurden später weitere Beispiele für eine Beteiligung der Dreifachbindung bei Solvolysen gefunden. So solvolysiert 1-Methyl-hexin-(5)-yl-tosylat („6-Heptin-2-yl-tosylat“) in Trifluoressigsäure überwiegend unter Bildung von 3-Methyl-cyclohexen-(1)-yl-trifluoacetat<sup>5)</sup>, 1-Methyl-heptin-(5)-yl-tosylat („6-Octin-2-yl-tosylat“) lagert in verschiedenen Lösungsmitteln sowohl zu Cyclohexen- als auch zu Methylen-cyclopentan-Derivaten um<sup>6,7)</sup>. Bei der Acetolyse von 6-Phenyl-hexin-(5)-yl-brosylat wurde das Enolacetat von Phenylcyclopentylketon isoliert<sup>8)</sup>.

In cyclischen Acetylderivaten können die Bedingungen für eine Beteiligung der Dreifachbindung besonders günstig sein, da hier die Dreifachbindung dem funktionellen C-Atom sehr nahe kommen kann. Transannuläre Reaktionen unter Bildung bicyclischer Produkte sollten deshalb bei Solvolysen cyclischer Acetylderivate leicht eintreten.

Das erste Beispiel für eine solche Reaktion beobachteten wir bei der Solvolyse des Cyclodecin-(5)-yl-tosylates (**1a**)<sup>9)</sup>, wobei überwiegend 1-Oxo-decalin (**5**) entstand.



**1a:** X = OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>- (*p*)

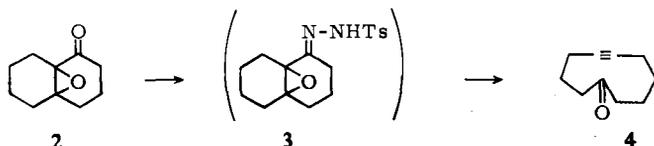
Über weitere Umlagerungsreaktionen von Cyclodecin-(5)-yl-Derivaten (**1**) soll im folgenden berichtet werden<sup>10)</sup>.

### Synthesen der Ausgangsprodukte

Durch die Arbeiten von *Eschenmoser* und *Ohloff* sind cyclische Acetylenketone über Epoxyketon-Alkinon-Fragmentierungen präparativ zugänglich geworden<sup>11)</sup>.

- 4) *M. Hanack, J. Häffner* und *I. Herterich*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 875; *M. Hanack* und *I. Herterich*, ebenda **1966**, 3847; *M. Hanack, I. Herterich* und *V. Vöit*, ebenda **1967**, 3871; *M. Hanack, V. Vöit* und *H. Ehrhardt*, ebenda **1968**, 4617; *M. Hanack, S. Bocher, K. Hummel* und *V. Vöit*, ebenda **1968**, 4613; *M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel* und *V. Vöit*, Liebigs Ann. Chem. **733**, 5 (1970); *K. Hummel* und *M. Hanack*, ebenda **746**, 211 (1971).
- 5) *P. E. Peterson* und *R. J. Kamat*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3152 (1966).
- 6) *P. E. Peterson* und *R. J. Kamat*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4521 (1969).
- 7) *M. Hanack* und *A. Heumann*, unveröffentlichte Versuche.
- 8) *W. D. Closson* und *S. A. Roman*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 6015.
- 9) *M. Hanack* und *A. Heumann*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 5117.
- 10) S. auch *B. Rao* und *L. Weiler*, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 927; *R. J. Balf, B. Rao* und *L. Weiler*, Canad. J. Chem., im Druck.
- 11) *J. Schreiber, D. Felix, A. Eschenmoser, M. Winter, F. Gautschi, K. H. Schulte-Elte, E. Sundt, G. Ohloff, J. Kalvoda, H. Kaufmann, P. Wieland* und *G. Anner*, Helv. chim. Acta **50**, 2101 (1967); *P. Wieland, H. Kaufmann* und *A. Eschenmoser*, ebenda **50**, 2108 (1967); *D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn* und *A. Eschenmoser*, ebenda **51**, 1461 (1968); vgl. auch *M. Tanabe, D. F. Crowe, R. L. Dehn* und *G. Deire*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3739; *M. Tanabe, D. F. Crowe* und *R. L. Dehn*, ebenda **1967**, 3943.

Zur Synthese von Cyclodecin-(5)-on-(1) (**4**) wurde 1-Oxo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (**14**) mit Wasserstoffperoxid in das Epoxyketon **2** übergeführt, dessen Tosylhydrazon **3** in essigsaurer Lösung bei Raumtemperatur zu **4** fragmentierte<sup>(11) \*</sup>.



Für die Darstellung größerer Mengen Cyclodecinon **4** war es notwendig, einen einfachen Weg zu dem nur schwer zugänglichen 1-Oxo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (**14**) zu finden. Nach verschiedenen Versuchen wurde zur Synthese der klassische, vom 1-Oxo-decalin ausgehende Weg eingeschlagen, nachdem durch die Untersuchungen von Meyers<sup>(12)</sup> die Hydrierung von  $\alpha$ -Naphthol zum 1-Oxo- bzw. 1-Hydroxy-decalin keine Schwierigkeiten mehr bereitet.

Die Hydrierung des  $\alpha$ -Naphthols mit den bisher verwendeten Katalysatoren (Platin<sup>(13)</sup>, Raney-Nickel<sup>(14)</sup>, Kupferchromit<sup>(15)</sup>) stellte einen langwierigen Prozeß dar; die Oxodecaline wurden nur in geringen Ausbeuten gewonnen. Nach der Methode von Meyers ist es möglich,  $\alpha$ -Naphthol mit einem Rhodium-Aluminiumoxid-Katalysator innerhalb von 12 Std. zu einem Gemisch der isomeren 1-Hydroxy-decaline zu hydrieren. Die ursprünglich als Hydrierung unter Druck ausgearbeitete Methode läßt sich vorzüglich auch bei Normaldruck anwenden (Hydrierzeit 72 Std.).

Die 1-Hydroxy-decaline wurden zu einem Gemisch der isomeren 1-Oxo-decaline (**5**) oxydiert und diese mit Sulfurylchlorid in das 8a-Chlor-1-oxo-*trans*-decalin übergeführt<sup>(16)</sup>. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff zum 1-Oxo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (**14**) erfolgte mit Lithiumchlorid in Dimethylformamid<sup>(16)</sup>.

Cyclodecinon **4** ließ sich mit Lithiumaluminiumhydrid glatt zum Cyclodecinol **1b** reduzieren, woraus das für die Solvolysereaktionen benötigte *p*-Nitro-benzoat **1c** leicht zugänglich war. Zur Synthese von Cyclodecinyllamin **1d** wurde Cyclodecinon **4** in sein Oxim übergeführt und dieses mit Lithiumaluminiumhydrid zum Amin **1d** reduziert.

Die zu Vergleichszwecken benötigten offenkettigen 1-Methyl-heptin-(5)-yl-Derivate **7b-f** wurden durch Standardmethoden ausgehend vom Octin-(6)-on-(2) (**16**) dargestellt. Dieses ist durch Epoxy-Alkinon-Fragmentierung aus 2.3-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**17**) leicht zugänglich.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Hydrolyse des Cyclodecin-(5)-yl-[*p*-nitro-benzoats] (**1c**) in Äthanol/Wasser (1 : 1) ergab als einziges Reaktionsprodukt die *cis-trans*-isomeren 1-Oxo-decaline (**5**).

\* Wir danken Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich u. Cie, Genf-La Plaine, für die Überlassung der Arbeitsvorschrift und einer Vergleichsprobe von Cyclodecin-(5)-on-(1).

<sup>12)</sup> A. I. Meyers, W. N. Beverung und G. Garcia-Munoz, J. org. Chemistry **29**, 3427 (1964); A. I. Meyers und W. N. Beverung, Org. Synthèses, im Druck.

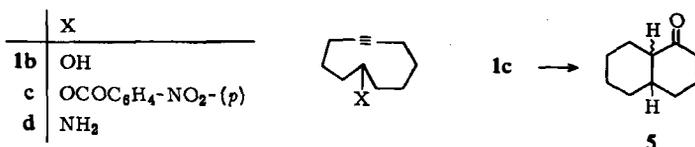
<sup>13)</sup> W. G. Dauben, R. C. Tweit und C. Mannerskantz, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4424 (1954); C. D. Gutsche und H. H. Peter, ebenda **77**, 5974 (1955); H. E. Zimmerman und A. Mais, ebenda **81**, 3648 (1959).

<sup>14)</sup> D. M. Musser und H. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **60**, 665 (1938); W. Hückel et al., Liebigs Ann. Chem. **624**, 142 (1959).

<sup>15)</sup> J. Jarlot und R. Brained, Bull. Soc. roy. Sci. Liège **25**, 62 (1956).

<sup>16)</sup> H. O. House und H. W. Thomson, J. org. Chemistry **26**, 3729 (1961).

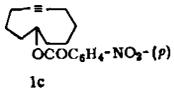
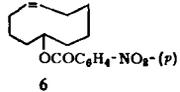
Nichtumgelagertes Cyclododecin-(5)-ol-(1) (**1b**) wurde nicht gefunden. Die schon bei der Solvolyse des Cyclododecinylosylats **1a**<sup>9)</sup> beobachtete transanulare Cyclisierungsreaktion tritt damit auch an dem entsprechenden *p*-Nitro-benzoat **1c** ein.



Die quantitative Umlagerung von **1c** in die 1-Oxo-decaline (**5**) deutet auf eine Beteiligung der Dreifachbindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Solvolyse. Das Fehlen von nichtumgelagerten Substitutionsprodukten (**1b** bzw. dem entsprechenden Äthyläther) legt die Vermutung nahe, daß die Solvolyse von **1c** trotz der hohen Nucleophilie des verwendeten Lösungsmittels als  $k_A$ -Prozess (Solvolyse mit Nachbargruppenbeteiligung) abläuft und daß der  $k_S$ -Anteil (Solvolyse ohne Nachbargruppenbeteiligung) sehr gering ist.

Die Beteiligung der Dreifachbindung bei der Bildung des Carbonium-Ions wird auch durch die Solvolysengeschwindigkeit von **1c** angezeigt. In Äthanol/Wasser ergab sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung. Als Vergleichssystem wurde das *cis*-Cyclododecin-(5)-yl-*[p*-nitro-benzoat] (**6**) gewählt, das unter transanularer Beteiligung der Doppelbindung reagiert<sup>17)</sup> (Tab.). Wie die Tab. zeigt, solvolysiert das Acetylderivat **1c** etwa 20mal schneller als **6**. Die erhöhte Solvolysengeschwindigkeit von **1c** bestätigt qualitativ die am 1-Methyl-hexin-(5)-yl- und 1-Methyl-heptin-(5)-yl-tosylat erhaltenen Ergebnisse<sup>6,7)</sup>, gemäß denen die Bereitschaft der Dreifachbindung, sich an der Bildung eines Carbonium-Ions zu beteiligen, etwas größer als die einer Doppelbindung ist.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von Cyclododecin-(5)-yl- (**1c**) und *cis*-Cyclododecin-(5)-yl-*[p*-nitro-benzoat] (**6**) in 75proz. Äthanol

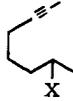
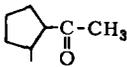
	Temp.	k · 10 <sup>6</sup> (sec <sup>-1</sup> )	ΔH (kcal/Mol)
 <b>1c</b>	110°	32 ± 0.5	30
	120°	80 ± 0.7	
 <b>6</b>	110°	1.4 ± 0.04	30
	120°	3.85 ± 0.16	

Ausschlaggebend für die bei **1c** unter O-Alkylspaltung auftretende Umlagerungsreaktion ist aber die fixierte räumliche Lage der Dreifachbindung im Ring. Im Gegensatz zu **1c** solvolysiert das offenkettige 1-Methyl-heptin-(5)-yl-*[p*-nitro-benzoat] (**7b**), bei dem die Dreifachbindung ebenfalls durch drei CH<sub>2</sub>-Gruppen vom funktionellen C-Atom getrennt ist, außerordentlich langsam. Die Acetolyse von **7b** ergab nach 20 Tagen bei 140° praktisch nur nichtumgesetztes Ausgangsbenzoat neben Spuren des Acetats **7f**.

<sup>17)</sup> H. L. Goering und W. D. Closson, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3511 (1961).

Die hohe Umlagerungstendenz von Cyclodecinylverbindungen **1** zeigt sich auch bei anderen Reaktionen. Cyclodecinol **1b** reagiert bei der Umsetzung mit Salzsäure in Äthanol schon bei 40° innerhalb von 20 Stdn. quantitativ zu den isomeren Oxodecalinen **5**. Das im Vergleich zu **1b** unter den gleichen Bedingungen umgesetzte Octin-(6)-ol-(2) (**7d**) ergab auch bei längerer Reaktionszeit (15 Tage) und höherer Temperatur (60°) keine umgelagerten Produkte.

Bei den bisher studierten Reaktionen unter Beteiligung einer Dreifachbindung wurde das umlagerungsfähige Carbonium-Ion stets durch Solvolysereaktionen von dazu geeigneten Estern erzeugt. Wie aus den umfangreichen Untersuchungen an Homoallylverbindungen<sup>1)</sup> und an einzelnen Beispielen bei Homoallylverbindungen<sup>3)</sup> hervorgeht, werden Cyclisierungsreaktionen in geringerem Ausmaß auch dann beobachtet, wenn die entsprechenden Amine mit salpetriger Säure umgesetzt werden.

	X					
<b>7a</b>	OSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> - ( <i>p</i> )					
<b>b</b>	OCOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> - ( <i>p</i> )				<b>7a-f</b>	<b>8</b>
<b>c</b>	NH <sub>2</sub>					
<b>d</b>	OH					
<b>e</b>	N(NO)COCH <sub>3</sub>					
<b>f</b>	OAc					

Bisher war es noch nicht möglich, eine vergleichbare Reaktion an einem Acetylenamin zu finden. Während die Solvolyse des 1-Methyl-heptin-(5)-yl-tosylats (**7a**) in verschiedenen Lösungsmitteln unter Beteiligung der Dreifachbindung teilweise zu den cyclischen Ketonen **8** und **9** führte<sup>6,7)</sup>, ergab die Umsetzung von 1-Methyl-heptin-(5)-yl-amin (**7c**) mit salpetriger Säure nur den entsprechenden, nicht umgelagerten Alkohol **7d**.

Bei der thermischen Zersetzung des Nitrosoamids **7e**<sup>18)</sup> wurden cyclische Produkte ebenfalls nicht beobachtet. Die bei 22° in Essigsäure einsetzende Stickstoffentwicklung führte nur zum strukturgleichen Acetat **7f** und zu nicht näher identifizierten ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

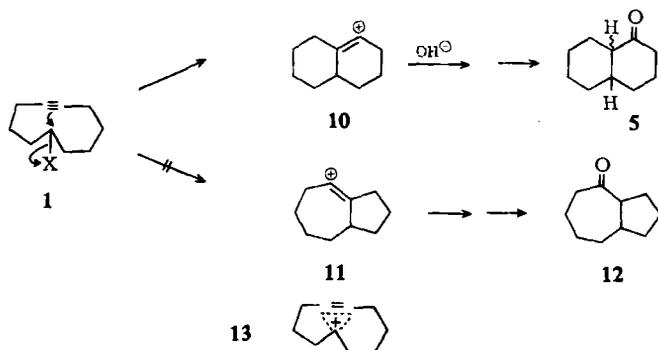
Die hohe Umlagerungstendenz des Cyclodecinylsystems bei den bisher beschriebenen Reaktionen ließ vermuten, daß die Desaminierung des Cyclodecinylamins **1d** unter transanularer Reaktion erfolgen würde.

**1d** wurde unter pH-Kontrolle in Perchlorsäurelösung mit Natriumnitrit umgesetzt. Neben nicht umgelagertem Cyclodecinol **1b** wurden bis zu 8% 1-Oxo-decalin (**5**) isoliert. **1b** lagert, wie durch Vergleichsversuche gesichert wurde, unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht um. Cyclodecinylammin **1d** isomerisiert damit auch bei der Desaminierung, d. h. bei der Erzeugung eines heißen („hot“) Carbonium-Ions, teilweise unter transanularer Reaktion. Während bei der Desaminierung des 1-Methyl-heptin-(5)-yl-amins (**7c**) keine cyclischen Produkte erhalten werden, ist das Cyclodecinylammin **1d** infolge der räumlich günstigen Lage seiner Dreifachbindung zum funktionellen C-Atom dazu befähigt, auch bei einer nichtsolvolytischen Erzeugung des

<sup>18)</sup> Vgl. E. H. White, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6011 (1955); R. Huisgen und Ch. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **601**, 1, 21 (1956); E. H. White und D. J. Woodcock in S. Patai, The chemistry of the Amino Group, S. 407, Wiley, London 1968.

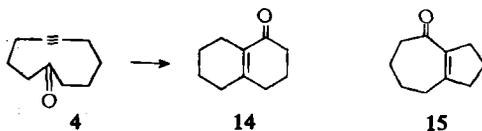
Carbonium-Ions unter Bildung des cyclischen Produktes **5** zu reagieren. In Übereinstimmung mit den an anderen ungesättigten Aminen erhaltenen Resultaten<sup>1)</sup> ist die Ausbeute an cyclischen Produkten im Vergleich zu Solvolysereaktionen merklich geringer, da die Bildung des Carbonium-Ions bei der Desaminierung ohne Beteiligung der Dreifachbindung erfolgt.

Die beschriebenen Umlagerungsreaktionen der Cyclodecin-(5)-yl-Derivate zum 1-Oxo-decalin (**5**) erklären wir über folgende Zwischenstufen: Der Primärvorgang der transanularen Umlagerung unter Beteiligung der Dreifachbindung besteht in der Bildung des Vinyl-Kations **10**, das sofort mit dem Lösungsmittel zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-Oxodecalin **5** reagiert. Die Entstehung eines verbrückten Kations **13** im Übergangszustand ist unwahrscheinlich, da bei den Solvolysereaktionen weder der strukturgleiche Alkohol **1b** noch das Bicyclo[5.3.0]decanon-(2) (**12**) gefunden wurde.



Die ausschließliche Bildung von 1-Oxo-decalin (**5**) zeigt, daß von den beiden möglichen cyclischen Vinyl-Kationen **10** und **11**, die bei der Umlagerung entstehen können, das Octalinylium-Kation **10** das stabilere ist. Dies ist in Übereinstimmung mit den Solvolyseregebnissen, die wir bei der Erzeugung des Vinyl-Kations **10** aus dem entsprechenden Octalinylium-trifluormethansulfonat erhalten haben<sup>19)</sup>. Neben dem Oxodecalin **5** wurden dabei nur 7% des bicyclischen Ketons **12** erhalten. Die höhere Stabilität des bicyclischen Vinyl-Kations **10** ist verständlich, da Methylencyclopentan (ein Modell für **11**) infolge seiner höheren Ringspannung um etwa 5 kcal/Mol (Enthalpie) energiereicher ist als 1-Methyl-cyclohexen-(1) (ein Modell für **10**)<sup>20)</sup>.

Die Möglichkeit, Acetylenderivate intramolekular zu cyclisieren, beschränkt sich neben den in der Literatur beschriebenen Beispielen<sup>4-8)</sup> nicht auf die Verbindungen **1a-d** bzw. **7a**, auch die entsprechenden Ketone **4** und **16** können mit Mineral- und Lewis-Säuren zu cyclischen Produkten umgelagert werden<sup>21)</sup>.



<sup>19)</sup> W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1513 (1971).

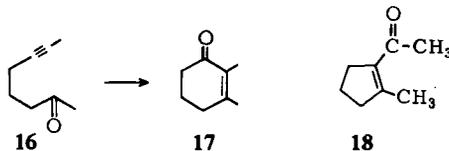
<sup>20)</sup> P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).

<sup>21)</sup> Vgl. C. E. Harding und M. Hanack, *Tetrahedron Letters* [London] **1971**, 1253.

Wird Cyclodecin-(5)-on-(1) (**4**) bei Raumtemp. in Äthanol/6*n* wäßr. Salzsäure (1 : 1) gelöst, so lagert es sich innerhalb weniger Std. quantitativ in das 1-Oxo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (**14**) um. Die Isomerisierung von **4** erfolgt auch hier ausschließlich unter Bildung des Sechsrings; Bicyclo[5.3.0]decen-(1(7))-on-(2) (**15**), obwohl unter den angewandten Reaktionsbedingungen stabil, wurde nicht gefunden.

Die Umsetzung von Cyclodecinon **4** mit einem Überschuß von Bortrifluorid in Äther bei Raumtemp. ergab nach dem Aufarbeiten mit einer gesättigten Hydrogencarbonatlösung bereits nach 10 Min. eine quantitative Umlagerung zum 1-Oxo- $\Delta^{4a(8a)}$ -octalin (**14**). Auch bei dieser Reaktion wurde das Keton **15** nicht erhalten.

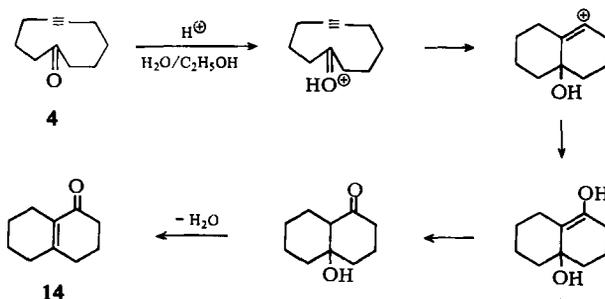
Octin-(6)-on-(2) (**16**) reagiert mit 6*n* wäßr. Salzsäure/Äthanol (1 : 1) ebenfalls unter Umlagerung, jedoch sind dazu höhere Temperaturen (60°) und längere Reaktionszeiten notwendig.



Gefunden wurden nach 140 Std. neben 22% Ausgangsketon **16** 78% 2,3-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1) (**17**). Das andere mögliche Produkt der Isomerisierung, 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) (**18**), war unter den angewandten Bedingungen nicht stabil.

Die Umlagerung von **16** durch einen Überschuß von Bortrifluorid in Äther erfolgt im Vergleich zum Cyclodecinon **4** wesentlich langsamer. Nach 12 Std. war noch keine Reaktion zu beobachten, nach 7 Tagen bei Raumtemp. waren jedoch 80% umgesetzt, wobei ein Gemisch der Ketone **17** (45%) und **18** (55%) entstanden war.

Der Mechanismus der Alkinon-Umlagerung, die mit einer *Prins*-Reaktion für Acetylene vergleichbar ist, wurde noch nicht im Einzelnen untersucht, entspricht aber vermutlich dem angegebenen Weg.



Der gleiche Mechanismus wurde von *Arens* und Mitarbb.<sup>22)</sup> für die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit 1-Alkinyläthern zu  $\beta$ -Hydroxy-estern vorgeschlagen.

Über Untersuchungen zum Mechanismus der säurekatalysierten Alkinon-Umlagerung werden wir später berichten.

<sup>22)</sup> H. Vieregge und J. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **76**, 547 (1957); H. Vieregge und J. F. Arens, ebenda **78**, 921 (1959); H. M. Schmidt, J. Renema, H. J. T. Bos und J. F. Arens, ebenda **85**, 949 (1966).

Die Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. C. E. Harding dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium. Herrn Professor Dr. L. Weiler, Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver, Canada, danken wir für die Mitteilung seiner Ergebnisse vor der Publikation.

## Beschreibung der Versuche

### *Cyclodecin-(5)-on-(1)* (4)

*1-Hydroxy-decalin*<sup>12)</sup>: 60 g durch Destillation über Raney-Nickel und zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther hochgereinigtes *α-Naphthol* wurden in 200 ccm 95proz. Äthanol gelöst und mit 30 g eines *Rhodium/Aluminiumoxid-Katalysators* versetzt (5% Rhodium auf Aluminiumoxid der Fa. Kali-Chemie Engelhard Katalysatoren GmbH, Hannover). Nach Zugabe von 3 ccm Eisessig wurde bei Normaldruck in einer Schüttel-Ente hydriert. Nach 72 Stdn. war die ber. Menge *Wasserstoff* aufgenommen. Vom Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Waschen der äther. Lösung mit 10proz. Natronlauge und Wasser erhielt man nach Trocknen und Abdampfen des Äthers 55 g eines öligen weißen Produktes, das aus *1-Hydroxy-cis-* und *1-Hydroxy-trans-decalin* und geringen Mengen *1-Oxo-decalin* (5) bestand. Auf eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung wurde verzichtet.

*1-Oxo-decalin* (5)<sup>13)</sup>: Zu 104 g *Kaliumdichromat* in 500 ccm Wasser wurden 80 g des *1-Hydroxy-decalin*-Gemisches gegeben und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise 48 ccm konz. *Schwefelsäure* hinzugefügt. Bei Raumtemp. wurde dann noch 3 Stdn. gerührt, die Mischung mit Äther extrahiert und nach Waschen und Trocknen der Äther abgedampft. Erhalten wurden 55 g (70%) 5, Sdp.<sub>12</sub> 110–117°. Wie die gaschromatographische Analyse zeigte, war überwiegend das *trans*-Isomere entstanden (2 m OV 17-Säule, 10%, 170°, N<sub>2</sub> 25 ccm/Min.).

*8a-Chlor-1-oxo-trans-decalin*<sup>16)</sup>: Zu einer Lösung von 60 g *1-Oxo-decalin* (5) in 300 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff (für die Chlorierung kann das *cis-* oder das *trans*-Oxo-decalin oder ein Gemisch beider Isomeren verwendet werden) tropfte man innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 33 g *Sulfurylchlorid* in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wobei eine Temp. von 25° nicht überschritten werden soll. Anschließend wurde noch 4–5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, bis die HCl-Entwicklung zum Stillstand gekommen war. Nach Waschen mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Trocknen wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Die Fraktionierung des Rückstandes ergab 60 g (83%) *8a-Chlor-1-oxo-trans-decalin*, Sdp.<sub>0,5</sub> 65–70°, in Form eines farblosen Öls. — IR (Kapillar): 1722/cm (νCO). Die Gaschromatographie (2 m OV 17-Säule, 10%, 170°, N<sub>2</sub> 25 ccm/Min.) zeigte, daß noch 6–7% nichtumgesetztes *1-Oxo-decalin* (5) in dem isolierten Produkt enthalten waren. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet.

*1-Oxo-Δ<sup>8a</sup>(8a)-octalin* (14)<sup>16)</sup>: 60 g *8a-Chlor-1-oxo-trans-decalin* und 135 g wasserfreies *Lithiumchlorid*, gelöst in 500 ccm frisch dest. Dimethylformamid, wurden 10 Stdn. auf 100° erhitzt, während ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet wurde. Anschließend wurde mit Wasser verdünnt und mit Petroläther extrahiert. Nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Petroläthers wurden 40 g (83%) 14 vom Sdp.<sub>12</sub> 126–130° erhalten. Die gaschromatographische Analyse (3 m-Polyglykolsäule 20000, 10%, 180°, N<sub>2</sub> 30 ccm/Min.) zeigte neben 14 und geringen Mengen *1-Oxo-decalin* nur Spuren von *1-Oxo-Δ<sup>8</sup>-octalin*. In einem anderen, unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Abspaltungsversuch waren dagegen 10% *1-Oxo-Δ<sup>8</sup>-octalin* entstanden. Dieses kann von 14 durch Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Elutionsmittel Petroläther/Äther 3 : 1) aber leicht abgetrennt werden.

*1.6-Epoxy-bicyclo[4.4.0]decanon-(2)* (**2**)<sup>11</sup>: Zu einer Lösung von 43 g **14** in 180 ccm Methanol gab man 29 ccm 6*n* NaOH, kühlte auf 15° ab und tropfte unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 72 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung zu. Bei 20° wurde noch 24 Stdn. gerührt, danach wurden noch einmal 29 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben. Nach weiteren 24 Stdn. wurde das Methanol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers wurden 25.6 g (51 %) Epoxyketon vom Sdp.<sub>1</sub> 72–74° erhalten.

*Cyclodecin-(5)-on-(1)* (**4**)<sup>11</sup>: Zu einer Lösung von 27.5 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 380 ccm Eisessig gab man 25.0 g **2**. Die Lösung färbte sich tiefgelb (**3**), und nach 2–3 Min. trat eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein. Nach Abklingen der Reaktion (45 Min.) wurde mit Wasser verdünnt und mehrere Male mit Äther extrahiert. Nach Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat und Trocknen wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von nichtumgesetztem Tosylhydrazin mit Petroläther extrahiert. Nach Abdampfen des Petroläthers erhielt man durch Destillation 15.2 g (70 %) **4** in Form eines farblosen Öls, Sdp.<sub>1</sub> 67–69°.

#### *Octin-(6)-on-(2)* (**16**)

*2.3-Dimethyl-2.3-epoxy-cyclohexanon-(1)* <sup>23</sup>: Zu einer Lösung von 56 g *2.3-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1)* (**17**)<sup>24</sup> und 140 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid in 480 ccm Methanol tropfte man unter Rühren bei 15–20° 40 ccm 6*n* NaOH. Nach 4 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und nach Waschen und Trocknen der Äther verdampft. Ausb. 40 g (63 %) Epoxyketon vom Sdp.<sub>14</sub> 83–85°.

**16**: 40 g des Epoxyketons wurden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 58.5 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 900 ccm Methylchlorid/Eisessig (2:1) gegeben. Die Lösung wurde sofort tiefgelb und entfärbte sich unter Stickstoffentwicklung. Nach 2 Stdn. verdünnte man mit Wasser, extrahierte mit Äther, wusch den Auszug mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknete, vertrieb die Lösungsmittel, versetzte den Rückstand mit Petroläther (30–50°) und filtrierte. Nach Abziehen des Petroläthers wurde i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 77–78°; Ausb. 26 g (50 %) gaschromatographisch einheitliches **16**.

IR (kapillar): 1720/cm (νCO).

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 7.7–8.5 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO); 8.27 (t, 3 H, CH<sub>3</sub> an C=C); 7.92 (s, 3 H, CH<sub>3</sub> an CO); 7.52 (t, 2 H, CH<sub>2</sub> an C=C).

#### *Hydrolyse von Cyclodecin-(5)-yl-[p-nitro-benzoat]* (**1c**)

*Cyclodecin-(5)-ol-(1)* (**1b**): Zu 2.0 g Lithiumaluminiumhydrid in 200 ccm absol. Äther tropfte man bei 0° eine Lösung von 8.0 g Cyclodecinon **4** in 50 ccm Äther und rührte noch 1 Stde. bei Raumtemp. Bei 0° wurde durch Zugabe von 2 ccm Wasser, 3 ccm 10proz. Natronlauge und 4 ccm Wasser in der angegebenen Reihenfolge zersetzt. Die Ätherphase wurde getrocknet, eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>1</sub> 86–87°, Ausb. 7.0 g (88 %). — IR (Kapillar): 3220/cm (OH). — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 5.75 (m, tert. H); 6.5 (s, OH); 7.7–8.8 (Ringprotonen). — Eine gaschromatographische Analyse des Cyclodecins ist ohne Zersetzung nur dann möglich, wenn niedrige Einspritzblocktemperaturen und säurefreie Kolonnen verwendet werden.

**1c**: 2.0 g Cyclodecinol **1b** in 20 ccm absol. Pyridin, bei –12° mit 2.72 g *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzt, wurden 3 Stdn. bei –12° gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht bei –5° wurde wenig Wasser hinzugefügt und das halbfeste Produkt in 400 ccm eiskalte verd. Salzsäure

<sup>23</sup>) R. L. Wasson und H. O. House, Org. Syntheses, Col. Vol. 4, 552 (1963).

<sup>24</sup>) E. Buchta und G. Satzinger, Chem. Ber. 92, 468 (1959).

eingetragen. Das *p*-Nitro-benzoat wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die Methylenchloridlösung neutral gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen der Lösungsmittel erhielt man 3.5 g (98%) eines hellgelben Öls, das beim Abkühlen kristallisierte, Schmp. 90–92° (aus Petroläther).

$C_{17}H_{19}NO_4$  (301.3) Ber. C 67.76 H 6.36 N 4.63 Gef. C 68.00 H 6.46 N 4.60

**Hydrolyse:** 200 mg **1c** wurden unter Zusatz von 100 mg Pyridin in 14 ccm 50proz. wäßr. Äthanol gelöst und in einer Ampulle 10 Tage auf 110° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in Petroläther (30°) aufgenommen, um geringe Mengen nicht-umgesetztes **1c** abzutrennen. Nach gaschromatographischer Analyse (3-m-Säule, 10proz. Carbowax, 170°) lag als einziges Reaktionsprodukt ein Gemisch aus 82% *1-Oxo-trans*- und 18% *1-Oxo-cis-decalin* (**5**) vor. Durch Vergleichsproben konnte die Bildung von *cis*- und *trans*-Bicyclo[5.3.0]decanon-(2) (**12**) ausgeschlossen werden. Die Identität der Reaktionsprodukte mit authent. Proben wurde durch ihre IR- und Massenspektren sichergestellt.

#### Kinetik der Hydrolyse der *p*-Nitro-benzoate **1c** und **6**

*cis*-Cyclodecen-(5)-on-(1): 2 g Cyclodecinon **4** wurden mit 100 mg Lindlar-Katalysator in 50 ccm *n*-Hexan hydriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergab die Destillation 1.9 g (94%) gaschromatographisch einheitliches *cis*-Cyclodecen-(5)-on-(1) <sup>25</sup>).

*cis*-Cyclodecen-(5)-ol-(1) <sup>25</sup>): 1.4 g *cis*-Cyclodecen-(5)-on-(1) wurden mit 0.12 g  $LiAlH_4$  in 30 ccm Äther reduziert. Ausb. 0.80 g (54%) Alkohol vom Schmp. 38–40° (aus Petroläther 30°).

*cis*-Cyclodecen-(5)-yl-[*p*-nitro-benzoat] (**6**) <sup>25</sup>): Aus 0.80 g *cis*-Cyclodecen-(5)-ol-(1) und 1 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 10 ccm Pyridin wurde, wie bei **1c** beschrieben, das *p*-Nitro-benzoat hergestellt. Ausb. 0.80 g (50%) vom Schmp. 153° (aus Äthylacetat/Äthanol).

$C_{17}H_{21}NO_4$  (303.4) Ber. C 67.31 H 6.98 N 4.62 Gef. C 67.15 H 7.03 N 4.80

**Kinetik:** Je 5 ccm der etwa 0.01 *m* Lösungen der reinen, frisch bereiteten *p*-Nitro-benzoate **1c** und **6** in 75proz. Äthanol wurden ohne Zusatz eines Puffers in einen auf die gewünschte Temp. eingestellten Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde die entstandene *p*-Nitro-benzoesäure mit *n*/100 NaOH potentiometrisch titriert.

#### Acetylyse von 1-Methyl-heptin-(5)-yl-[*p*-nitro-benzoat] (**7b**)

**7b:** 3.0 g Octin-(6)-ol-(2) (**7d**) (aus **16** durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther, Sdp.<sub>12</sub> 90–91°) wurden in 15 ccm Pyridin bei 0° mit 5.0 g *p*-Nitro-benzoylchlorid umgesetzt. Nach Aufarbeiten wurden 4.5 g (69%) **7b** vom Schmp. 53–54° erhalten.

$C_{15}H_{17}NO_4$  (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 Gef. C 65.00 H 6.00 N 5.40

**Acetylyse:** 2.75 g **7b** wurden unter Zusatz von 0.75 g Natriumacetat in 25 ccm Eisessig gelöst und in einer Ampulle 20 Tage auf 140° erhitzt. **7b** wurde nach dem Aufarbeiten praktisch unverändert zurückgewonnen. Wie die Gaschromatographie zeigte, war in geringer Menge 1-Methyl-heptin-(5)-yl-acetat (**7f**) entstanden; cyclische Produkte wurden nicht gefunden.

#### Umlagerung von Cyclodecin-(5)-ol-(1) (**1b**) mit Salzsäure

1.0 g **1b** wurde in einer Mischung von 5 ccm Äthanol und 5 ccm 6*n* HCl gelöst und in einer Ampulle 20 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach Aufarbeiten mit Äther zeigte die Gaschromatographie

<sup>25</sup> H. L. Goering, W. D. Closson und A. C. Olson, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3507 (1961).

matographie, daß eine quantitative Umlagerung zu einem Gemisch aus 87% *1-Oxo-trans-* und 13% *1-Oxo-cis-decalin* (**5**) eingetreten war. Die IR- und Massenspektren stimmten überein mit denen authent. Proben.

*Umsetzung von Octin-(6)-ol-(2) (7d) mit Salzsäure*

*Umsetzung mit Salzsäure:* 1.0 g Alkohol **7d** (siehe bei **7b**) wurde in Äthanol/6*n* HCl (1 : 1) 15 Tage auf 60° erwärmt. Wie die Gaschromatographie zeigte, war keine Reaktion eingetreten.

*Umsetzung von Cyclodecin-(5)-yl-amin (1d) mit salpetriger Säure*

*Cyclodecin-(5)-on-(1)-oxim:* 1.2 g *Hydroxylaminhydrochlorid* wurden in wenig Wasser gelöst und durch Zugabe von 10proz. *Natronlauge* alkalisch gemacht. Mit Essigsäure stellte man auf pH 6 ein und fügte 2.0 g *Cyclodecinon 4* in 20 ccm Methanol zu. Bei Raumtemp. wurde 24 Stdn. gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Methanol wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, das rohe *Oxim* (2.2 g) durch Filtrieren isoliert und aus Äthanol/Wasser dreimal umkristallisiert. Schmp. 114–116°, Ausb. 1.6 g (72%).

**1d:** Eine Lösung von 1.5 g *Cyclodecin-(5)-on-(1)-oxim* in 20 ccm Äther wurde bei 0° zu 0.8 g *LiAlH<sub>4</sub>* in 50 ccm Äther getropft und 12 Stdn. gerührt. Nach Zugabe von Wasser und 10proz. *Natronlauge* wurde das *Amin* aus der Ätherphase in eiskalte verd. Salzsäure extrahiert, diese mit Äther mehrmals gewaschen, mit 10proz. *Natronlauge* das *Amin* wieder freigesetzt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers wurde i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.5</sub> 75–78°, Ausb. 1.0 g (73%). Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß neben dem *Amin 1d* in geringer Menge mehrere andere Produkte entstanden waren. Die Abtrennung von **1d** erfolgte durch präparative Gaschromatographie, wobei 200 mg reines *Amin* gewonnen wurden.

IR (kapillar): 3250 (NH<sub>2</sub>); 1595/cm (N–H).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 6.52 (breites m, tert. H); 7.0–8.57 (Ringprotonen und NH<sub>2</sub>).

*Desaminierung mit salpetriger Säure:* 0.15 g (1.0 mMol) gaschromatographisch einheitliches *Cyclodecinylamin 1d* wurden mit 10 ccm Wasser versetzt, einige Tropfen 10proz. *Natronlauge* zugefügt und die Lösung mit verd. *Perchlorsäure* auf pH 4 eingestellt. 69 mg (1.0 mMol) *Natriumnitrit* wurden auf einmal zugegeben und 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der pH-Wert wurde während der gesamten Reaktion potentiometrisch kontrolliert und durch Zutropfen von *Perchlorsäure* auf pH 4 gehalten. Nach Beendigung der Reaktion sättigte man mit *Natriumchlorid*, extrahierte mit Äther und destillierte den Äther nach Trocknen weitgehend ab. Die gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes zeigte, daß neben 92% *Cyclodecin-(5)-ol-(1) (1b)* 8% *1-Oxo-trans-decalin (5)* entstanden waren. Zur Kontrolle wurde **1b** 24 Stdn. mit *Perchlorsäure* bei pH 4 behandelt. Unter diesen Bedingungen trat eine Umlagerung zum *1-Oxo-decalin (5)* nicht ein.

*Desaminierungsreaktionen der 1-Methyl-heptin-(5)-yl-Derivate 7c und e*

*Octin-(6)-on-(2)-oxim:* Zu einer kalten Lösung von 15 g *NaOH* in 65 ccm Wasser wurden 25 g *Hydroxylaminhydrochlorid* und 25.0 g *Octin-(6)-on-(2) (16)* und dann soviel Methanol zugefügt, bis Homogenisierung eintrat. Man erhitze 10 Stdn. auf 60° und rührte in 200 ccm eiskalte 2*n* HCl ein. Nach Sättigen mit *Natriumchlorid* wurde mehrmals mit Äther extrahiert und nach Waschen und Trocknen der Äther verdampft. Erhalten wurden 21.7 g (77.5%) *Oxim* in Form eines farblosen Öls, das ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet wurde.

*1-Methyl-heptin-(5)-yl-amin (7c):* Zu 11.5 g *LiAlH<sub>4</sub>* in 200 ccm Äther gab man 21.7 g des *Oxims*, gelöst in 100 ccm Äther, und rührte über Nacht bei Raumtemp. Mit 10proz. *Natronlauge* wurde vorsichtig zersetzt und nach Abtrennen der Ätherphase das *Amin* mit wäßr. Salz-

säure extrahiert. Die salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther gewaschen und mit 20proz. Natronlauge neutralisiert. Nach Ausschütteln mit Äther, Trocknen und Eindampfen wurde i. Vak. destilliert. Erhalten wurden 12.0 g gaschromatographisch einheitliches **7c** vom Sdp.<sub>12</sub> 74–76°.

IR (kapillar): 3340–3250 ( $\nu$  NH<sub>2</sub>), 1590/cm (NH-Deformation).

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 8.98 (d, 3 H, CH<sub>3</sub> an CH); 8.4–8.75 (m, 6 H, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>– und NH<sub>2</sub>), 8.27 (t, 3 H, C  $\equiv$  CCH<sub>3</sub>); 7.93 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>C  $\equiv$  C); 7.12 (m, 1 H, tert. H).

*N-Benzoylderivat*: Schmp. 42–45° (aus Petroläther/Äther).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO (229.3) Ber. C 78.57 H 8.35 N 6.10 Gef. C 78.45 H 8.35 N 5.89

*Desaminierung von 7c mit salpetriger Säure*: 2.0 g *Amin 7c* wurden bei Raumtemp., wie beim Cyclodecylamin **1d** beschrieben, desaminiert. Nach gaschromatographischer Analyse war neben wenig ungesättigten Kohlenwasserstoffen nur *Octin-(6)-ol-(2)* (**7d**) entstanden, cyclische Produkte wurden nicht gefunden (3 m-Polyglykol-Säule 20000, 10%, 140°, N<sub>2</sub> 30 ccm/Min.).

*N-[1-Methyl-heptin-(5)-yl]-acetamid*: 12 g (9.6 mMol) *Amin 7c* in 125 ccm Äther wurden mit einer Lösung von 7.7 g (0.192 Mol) NaOH in 125 ccm Wasser versetzt. Nach Abkühlen auf 0° wurden unter Rühren 22.8 g (0.3 Mol) *Acetylchlorid* in 125 ccm Äther zugetropft. Über Nacht wurde bei Raumtemp. weitergerührt, dann die Ätherschicht abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknen und Eindampfen erhielt man durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther 10 g (33%) *Amid* vom Schmp. 64–65°.

*Thermische Zersetzung von N-Nitroso-N-[1-methyl-heptin-(5)-yl]-acetamid (7e)*: Zu einer kalten Lösung von 1.7 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 40 ccm *Essigsäure* wurden 4.0 g *Natriumacetat* und 1.2 g *N-[1-Methyl-heptin-(5)-yl]-acetamid* gegeben und 10 Min. gerührt. Den Überschuß an N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entfernte man bei 10° i. Vak. und erwärmte die gelbe Lösung dann vorsichtig auf 22°, wobei die N<sub>2</sub>-Entwicklung einsetzte. Es wurde über Nacht gerührt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers zeigte die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes (6 m-Polyglykol-Säule 20000, 12%, 180°, N<sub>2</sub> 30 ccm/Min.) neben Kohlenwasserstoffen nur das *1-Methyl-heptin-(5)-yl-acetat* (**7f**). Cyclische Produkte waren, auch in der Kohlenwasserstoff-Fraktion, nicht entstanden.

*Umlagerungen von Cyclodecin-(5)-on-(1) (4)*

*Umsetzung mit äthanol. Salzsäure*: 1 g **4** wurde in 10 ccm Äthanol/6 n HCl (1 : 1) gelöst und bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Nach gaschromatographischer Analyse war quantitativ Umlagerung zum *1-Oxo-4<sup>4a</sup>(8a)-octalin* (**14**) eingetreten. Zum Vergleich wurde Bicyclo[5.3.0]decen-(1(7))-on-(2) (**15**) unter den gleichen Bedingungen mit äthanol. Salzsäure umgesetzt. Eine Reaktion wurde nicht beobachtet.

*Umsetzung mit Bortrifluorid*: 1 g **4** wurde mit einem Überschuß *Bortrifluoridätherat* gemischt. Nach 10 Min. hatten sich zwei Phasen gebildet, und es wurde in wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingegossen. Nach dem Aufarbeiten ergab die Gaschromatographie nur *1-Oxo-4<sup>4a</sup>(8a)-octalin* (**14**), dessen IR-Spektrum mit dem einer authent. Probe übereinstimmte.

*Umlagerungen von Octin-(6)-on-(2) (16)*

*Umsetzung mit äthanol. Salzsäure*: 2.0 g **16** wurden mit 10 ccm Äthanol und 10 ccm 6 n HCl 12 Stdn. auf 60° erwärmt. Eine direkte gaschromatographische Analyse zeigte, daß in geringer Menge (~5%) *2,3-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1)* (**17**) entstanden war (4 m-Poly-

glykol-Säule 20000, 12%, 180°, N<sub>2</sub> 30 ccm/Min.). Die Lösung wurde nochmals 128 Stdn. auf 60° erwärmt. Entstanden waren 78% **17** neben 22% nicht umgesetztem **16**. Die Verbindungen wurden unter den angegebenen Bedingungen durch präparative Gaschromatographie getrennt. Die IR-Spektren stimmten mit denen authent. Proben überein. Ein Kontrollversuch zeigte, daß 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) (**18**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht stabil war.

*Umsetzung mit Bortrifluorid:* 1.0 g **16** wurde in wenig Äther gelöst und mit einem Überschuß Bortrifluoridätherat versetzt. Nach 12 Stdn. bei Raumtemp. war noch keine merkliche Reaktion eingetreten. Nach 7 Tagen bei Raumtemp. zeigte die gaschromatographische Analyse einen Umsatz von 80% an, wobei 45% 2,3-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**17**) und 55% 1-Methyl-2-acetyl-cyclopenten-(1) (**18**) entstanden waren (4 m-Polyglykol-Säule 20000, 12%, 180°, N<sub>2</sub> 30 ccm/Min.). Die Ketone wurden mit der gleichen Säule präparativ getrennt und durch ihre IR-Spektren mit Hilfe authent. Proben identifiziert.

[354/71]