

Notiz zur verbesserten Synthese und zur Thermochemie von *cis*- und *trans*-9-Decalincarbonsäure

Nguyen-Tran-Giac, Heinz Langhals und Christoph Röchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

Eingegangen am 28. Juni 1974

Pincock, Grigat und Bartlett¹⁾ berichteten, daß bei der Koch-Haaf-Synthese mit β -Decalol²⁾ in 98proz. Schwefelsäure bei 0–5°C und 1.5 h Reaktionszeit 90% *trans*- und 10% *cis*-9-Decalincarbonsäure erhalten werden. Zusatz von 30 Gew.-% Oleum zur Reaktion führte andererseits zu 5% *trans*- und 84% *cis*-9-Decalincarbonsäure neben 11% einer nicht identifizierten Verunreinigung. Durch wiederholte Umkristallisation konnten die beiden Säuren in etwa 15proz. Ausb. rein erhalten werden³⁾. Dieses Ergebnis, das Christol und Solladié⁴⁾ bestätigten, wurde durch kinetische und thermodynamische Lenkung der Produktbildung gedeutet. Neueste Ergebnisse von Olah⁵⁾ beweisen, daß das 9-Decalylcarbeniumion mit Nucleophilen kinetisch gesteuert fast ausschließlich *trans*-Decalinderivate bildet.

Da es uns jüngst bei der Synthese der Homoadamantan-1- oder -3-carbonsäure durch Koch-Haaf-Synthese aus 1-Adamantylmethanol in 96proz. Schwefelsäure gelang, nur durch Variation der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit in hoher Ausbeute ausschließlich jeweils das Produkt der kinetischen (Homoadamantan-3-carbonsäure) oder thermodynamischen (Homoadamantan-1-carbonsäure) Kontrolle rein darzustellen⁶⁾, führten wir entsprechende Versuche mit 2-Decalol durch. Es ergaben sich dabei die in der Tabelle aufgeführten Resultate.

Tab. Darstellung von *cis*- und *trans*-9-Decalincarbonsäure durch Koch-Haaf-Synthese in 96proz. Schwefelsäure mit 100% Ameisensäure

T°C	Reaktionszeit in h	9-Decalincarbonsäure		
		% Ausb.	% <i>trans</i> -	% <i>cis</i> - Anteil
-15°	9	87	100	0
-15°	19	88	85	15
0°	100	88	15	85
0°	120	90	15	85

Auch die *cis*-Säure konnte durch zweimaliges Umkristallisieren aus Aceton mit 69% Ausbeute rein erhalten werden. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Gaschromatographie, Schmelzpunkte und die ¹³C-NMR-Spektroskopie⁷⁾ gesichert.

¹⁾ R. E. Pincock, E. Grigat und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 6332 (1959).

²⁾ H. Koch und W. Haaf, Angew. Chem. **70**, 311 (1958); Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 (1958).

³⁾ P. D. Bartlett, R. E. Pincock, J. H. Rolston, W. G. Schindel und L. A. Singer, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2590 (1965).

⁴⁾ H. Christol und G. Solladié, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 1307.

⁵⁾ G. A. Olah, G. Liang und P. W. Westermann, J. Org. Chem. **39**, 367 (1974).

⁶⁾ H. Langhals und C. Röchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974).

⁷⁾ Aufgenommen von Herrn Dr. H. Fritz, Ciba-Geigy AG, Basel; über die ¹³C-NMR-Spektren von 9-Decalylderivaten wird gesondert berichtet.

Die geschilderten Versuche führten nicht nur zu einer Vereinfachung der Durchführung und zu einer Verbesserung der Ausbeute dieser Synthesen, sondern gestatten auch eine Aussage über die relative Stabilität der beiden Carbonsäuren bzw. ihrer konjugierten Säuren¹⁾. Bei 0°C änderte sich die Zusammensetzung des Produktgemisches innerhalb von 20 h nicht mehr, so daß man ein Erreichen des Gleichgewichtszustandes annehmen darf. Aus der Gleichgewichtslage errechnet sich eine freie Enthalpie-Differenz $\Delta G^0 = 0.9 \text{ kcal/mol}$ ⁸⁾ zugunsten der *cis*-9-Decalincarbonsäure¹⁾, im Gegensatz zu den meisten anderen 9-Decalinderivaten⁹⁾.

Es ist noch bemerkenswert, daß bei Verwendung von 9-Decalol in der *Koch-Haaf*-Synthese bei -15°C nach 9 h bereits ein 92:8-*trans/cis*-Gemisch der Säuren (94% Ausb.) erhalten wurde, während nach 6 h Reaktionszeit reine *trans*-9-Decalincarbonsäure in 92proz. Ausb. isoliert wurde. Die Geschwindigkeit der Umlagerung des 2-Decalylcarbeniumions in das 9-Decalylcarbeniumion⁵⁾ ist also für die Reaktionszeit bedeutungsvoll.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

trans-9-Decalincarbonsäure aus 2-Decalol: Zu einer auf -30°C gekühlten Mischung von 1 Liter 96proz. Schwefelsäure und 100 ml 100proz. Ameisensäure wurde unter Rühren eine Lösung von 15.4 g (100 mmol) reinem, aromatenfreiem β -Decalol in 100 ml Ameisensäure so langsam zugetropft, daß die Temperatur nicht wesentlich anstieg. Anschließend ließ man 9 h bei -15°C abreagieren. Die Reaktionsmischung, die man auf -15°C hielt, wurde langsam auf Eis gegossen. Durch Ausäthern, Extraktion mit 20proz. Kalilauge und Ansäuern mit konz. Salzsäure isolierte man 15.0 g (87%) reine *trans*-9-Decalincarbonsäure mit Schmp. 132°C (aus Aceton), Lit.¹⁾ 134–135°C. Gaschromatographisch (1% SE 30, 1m Kolonne, 160°C und 15% SE 30, 2m Kolonne, 200°C) war keine *cis*-Säure (Retentionszeit 6.0 bzw. 5.9 min) neben der *trans*-Säure (Retentionszeit 4.0 bzw. 4.9 min) nachzuweisen.

cis-9-Decalincarbonsäure aus 2-Decalol: Der Ansatz wurde wie oben beschrieben, aber 100 h bei 0°C, durchgeführt und entsprechend aufgearbeitet. Man isolierte 15.3 g (88%) rohe Säure mit Schmp. 110°C, die nach GC aus 85% *cis*- und 15% *trans*-Säure bestand. Nach zweimaligem Umlösen aus Aceton erhielt man 12.0 g (69%) reine *cis*-9-Decalincarbonsäure mit Schmp. 120°C, Lit.¹⁾ 122°C.

Die Reinheit der beiden Säuren wurde durch die unterschiedlichen ¹³C-NMR-Spektren⁷⁾ belegt.

trans-9-Decalincarbonsäure aus 9-Decalol: Bei -15°C wurden zu 250 ml 96proz. Schwefelsäure und 25 ml 100proz. Ameisensäure 3.85 g (25 mmol) 9-Decalol¹⁰⁾ in 25 ml Ameisensäure so langsam zugetropft, daß sich die Temperatur nicht veränderte. Nach 6stündiger Reaktionszeit bei -15°C isolierte man wie oben beschrieben 4.0 g (92%) reine *trans*-9-Decalincarbonsäure mit Schmp. 132°C (aus Aceton), Lit.¹⁾ 134°C.

⁸⁾ L. Ebersson, *Organische Chemie*, Bd. I, S. 131, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

⁹⁾ D. K. Dalling, D. M. Grant und E. G. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 3718 (1973); E. L. Eliel, N. C. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, S. 23, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1965.

¹⁰⁾ C. Rüchardt und H.-J. Quadbeck-Seeger, *Chem. Ber.* **102**, 3525 (1969).