

158. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes

76. Mitteilung¹⁾Acetolyse und spontane Zersetzung des Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates

von V. Prelog, W. Küng und T. Tomljenović

(18. IV. 62)

Die vor einigen Jahren beschriebene Acetolyse eines mit ¹⁴C markierten Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates²⁾ lieferte ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Cyclodecen, in welchem durch einen systematischen Abbau die Radioaktivitätsverteilung und somit auch die Lage der Doppelbindung gegenüber derjenigen des *p*-Toluolsulfonat-Restes im Edukt festgestellt wurde³⁾. Diese Versuche zeigten, dass die Acetolyse zu einem beträchtlichen Teil nichtklassisch, d. h. unter Hydridverschiebungen verlief (Versuchsreihe **A**). Eine zweite Versuchsreihe, bei der Cyclodecyl-[1-D]-*p*-toluolsulfonat unter scheinbar gleichen Bedingungen acetolysiert wurde⁴⁾, führte zu einem qualitativ analogen Ergebnis (Versuchsreihe **B**). In quantitativer Hinsicht zeigten jedoch die beiden Versuchsreihen rätselhafte Unterschiede: 1) Das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Cyclodecen war im Acetolyseprodukt eindeutig verschieden. Obwohl es damals auf präparativem Wege durch Trennung der beiden durch Oxydation des Cyclodecen-Gemisches mit Osmium(VIII)-oxid erhaltenen stereoisomeren 1,2-Diole nur ungenau bestimmt wurde, fiel es auf, dass im Produkt der Acetolyse des mit ¹⁴C markierten Eduktes das *cis*-Cyclodecen überwog, während das mit Deuterium markierte Edukt als Hauptprodukt das *trans*-Cyclodecen lieferte. 2) Die Verteilung der Markierung war in den beiden Versuchsreihen wesentlich verschieden.

Um diesen Widerspruch zu klären, wurde eine dritte Versuchsreihe (**C**) ausgeführt, bei der das Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat gleichzeitig mit ¹⁴C und D markiert wurde. Der systematische Abbau und die Bestimmung der Isotopenverteilung führten zu einem überraschenden Ergebnis, indem das *cis*-Cyclodecen noch stärker überwog als in der Versuchsreihe **A** und die beiden Isotopen im Cyclodecan-Gerüst gleichmässiger verteilt waren als bei den Produkten der beiden früheren Versuchsreihen.

Die gefundenen Verteilungen von ¹⁴C und D in den Produkten der Versuchsreihen **A**, **B** und **C** sind zusammen mit den Ausbeuten in Tabelle 1 angegeben. Offenbar wurden sowohl das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Cyclodecen als auch die Isotopenverteilung von unbekanntem Faktoren bestimmt, wobei man bei einem hohen *trans*-Cyclodecen-Gehalt eine geringere und bei einem hohen *cis*-Cyclodecen-Gehalt eine stärkere Isotopenverteilung fand.

Obwohl die verwendeten Herstellungsreaktionen dafür Gewähr boten, dass in den verwendeten Edukten die Isotopenmarkierungen den theoretisch erwarteten entsprachen, wurde darin sicherheitshalber die Isotopenverteilung experimentell be-

¹⁾ 75. Mitt.: V. PRELOG & S. BORČIĆ, *Helv.* **41**, 199 (1958).

²⁾ H. J. URECH & V. PRELOG, *Helv.* **40**, 477 (1957).

³⁾ V. PRELOG, H. J. URECH, A. A. BOTHNER-BY & J. WÜRSCH, *Helv.* **38**, 1095 (1955).

Tabelle 1. Verteilung der Markierung im Edukt und in den Produkten der Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat (in Prozenten der Gesamtmarkierung)Versuche mit ¹⁴C-Markierung

C-Atome	Edukt	A		C		D	E	
		<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
		16,6 ^{a)}	48,5 ^{a)}	14,4 ^{a)}	66,6 ^{a)}	94,6 ^{b)}	80 ^{c)}	20 ^{c)}
1,2	74,8	42,0	35,3	30,3	26,5	23,3	61,8	52,1
3,10	24,2	21,8	22,2	17,9	17,0	24,3	26,1	18,6
4,9		9,6	12,9	} 51,8	16,8	16,9	1,5	} 29,3
5,8		11,1	12,2		} 39,7	} 36,6	4,0	
6,7		15,5	17,4				6,6	
<i>Versuche mit D-Markierung</i>								
C-Atome	Edukt	B	C		a) % Ausbeute berechnet aus den präparativ erhaltenen Mengen des Cyclodecen-Gemisches und der Cyclodecandiole-(1,2). b) % Ausbeute gas-chromatographisch bestimmt; daneben gefunden 4,1% <i>trans</i> -Decalin und 1,3% <i>cis</i> -Decalin. c) % Ausbeute gas-chromatographisch bestimmt.			
		<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>				
		55,4 ^{a)}	14,4 ^{a)}	66,6 ^{a)}				
1,2	106	} 84	} 48	} 44				
3,10					} 0	} 52	} 15	
4,9		} 16	} 41					
5,8								
6,7								

stimmt. Das zur Herstellung des Cyclodecanols-[1,2-¹⁴C] verwendete Cyclodecanon-[1,2-¹⁴C] wurde auf dem früher beschriebenen Wege zur Sebacinsäure oxydiert und diese über 1,8-Diaminooctan und Korksäure zum 1,6-Diaminohexan abgebaut. Am C-1 und C-10 der Sebacinsäure wurden erwartungsgemäss 74,8% und am C-2 und C-9 25,2% der Gesamtradioaktivität gefunden, während die restlichen Kohlenstoffatome weniger als 0,3% der Gesamtradioaktivität aufwiesen. Ebenso ergab die Oxydation des verwendeten Cyclodecanols-[1-D], welches 5,35 Atom-% D enthielt, ein Cyclodecanon mit nur 0,02 Atom-% D. Die Markierung der Edukte war also offenbar richtig.

Orientierende Versuche mit nichtmarkiertem Edukt haben weiter ergeben, dass das Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Cyclodecen im Produkt der Acetolyse nicht wesentlich geändert wird, wenn man der für die Acetolyse verwendeten Eisessig-Natriumacetat-Lösung 5 Vol.-% Wasser oder 5 Vol.-% Acetanhydrid oder einen 7,4fachen Überschuss an Natriumacetat zugibt. In allen drei Fällen wurde ein grosser Überschuss an *trans*-Cyclodecen erhalten.

Schliesslich wurde als Ursache für den Unterschied in den Ergebnissen der Versuchsreihen A, B und C eine technische Einzelheit der Herstellung von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat gefunden. Das Edukt wurde vor der Acetolyse immer aus Pentan bei -80° umkristallisiert und dann bei Zimmertemperatur im Vakuum ge-

trocknet. Nun findet, wie zahlreiche Versuche zeigten, bei Zimmertemperatur und besonders beim längeren Stehen, eine spontane Zersetzung des kristallinen *p*-Toluolsulfonates zu voluminöser fester *p*-Toluolsulfonsäure und einem Kohlenwasserstoff-Gemisch statt, welches darin aufgesaugt bleibt. Die spontane Zersetzung ist eine topochemische Reaktion, die sich meistens von wenigen Zentren, anscheinend auto-katalytisch, ausbreitet. Das dabei entstehende Kohlenwasserstoff-Gemisch besteht hauptsächlich aus *cis*-Cyclodecen, dem, wie eine gas-chromatographische Untersuchung zeigte, etwas *cis*- und *trans*-Decalin beigemischt ist. Aus der Versuchsreihe **D**, in welcher wir ein mit ^{14}C markiertes Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat sich vollständig spontan zersetzen liessen und das dabei entstandene *cis*-Cyclodecen systematisch abbauten, folgt, dass die Radioaktivität bei spontaner Zersetzung fast gleichmässig über das Kohlenstoffgerüst verteilt wird. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei der spontanen Zersetzung vor der Bildung des Endproduktes zahlreiche Hydridverschiebungen stattfinden.

Wir haben darauf in einer weiteren Versuchsreihe **E** das reinste mit ^{14}C markierte Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat acetyliert, wobei man besonders darauf achtete, dass vor der Acetylyse praktisch keine spontane Zersetzung stattfand. Erwartungsgemäss enthielt das auf diese Weise erhaltene Olefingemisch die grösste bisher beobachtete Menge *trans*-Cyclodecen, und gleichzeitig wurde auch die Menge der durch transanulare Hydridverschiebungen gebildeten Produkte etwas reduziert. Der relativ hohe Gehalt der Produkte aus den Versuchsreihen **A** und **C** an *cis*-Cyclodecen und die Verteilung der Markierung sprechen dafür, dass die Edukte in diesen Versuchsreihen vor der Acetylyse teilweise (in der Versuchsreihe **A** weniger, in der Versuchsreihe **C** stärker) zersetzt waren.

Eine rationelle Interpretierung des Verlaufes der Acetylyse ist deshalb nur auf Grund der Ergebnisse der Versuchsreihen **B** und **E** möglich, wobei die Versuchsreihe **E** wegen grösserer Genauigkeit und Vollständigkeit der Daten den Vorzug verdient. Aus der Verteilung der Markierung lässt sich zuerst die Lage der Doppelbindung in den beiden Cyclodecenen in bezug auf die Lage des *p*-Toluolsulfonyl-Restes im Edukt berechnen. Die Ergebnisse einer solchen Berechnung sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, in der zugleich der Anteil der einzelnen Isotopenisomere am Gesamtprodukt der Acetylyse angegeben ist⁴⁾. Es ist bemerkenswert, dass im

⁴⁾ Bei früheren Berechnungen des nichtklassischen Verlaufes wurde angenommen, dass das Cyclodecyl-Kation konformationell nicht stabil ist und dass demnach die Elimination des Wasserstoffs von beiden dem positiven Kohlenstoff benachbarten Kohlenstoffatomen gleich rasch verläuft. Da diese Voraussetzung, wie man heute weiss, nicht erfüllt ist, berechnen wir nicht mehr den Anteil der einzelnen Hydridverschiebungen $i \rightarrow j$ an der Gesamtreaktion, sondern die Lage der Doppelbindung $\Delta^{n,m}$ gegenüber dem Kohlenstoff 1 im Edukt. Statt der in Tabelle 4 von ³⁾ angegebenen Werte für die Koeffizienten α , β , γ , δ , ϵ muss man folgende Werte verwenden:

C-Atome	$\Delta^{1,2}$	$\Delta^{2,3}$	$\Delta^{3,4}$	$\Delta^{4,5}$	$\Delta^{5,6}$
$\alpha = 1,2$	0,750	0,250	0,000	0,000	0,000
$\beta = 3,10$	0,250	0,500	0,250	0,000	0,000
$\gamma = 4,9$	0,000	0,250	0,500	0,250	0,000
$\delta = 5,8$	0,000	0,000	0,250	0,500	0,250
$\epsilon = 6,7$	0,000	0,000	0,000	0,250	0,750

trans-Cyclodecen das Isotopenisomere mit der Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 3 und 4 praktisch vollständig fehlt und im *cis*-Cyclodecen, in dem es nicht direkt bestimmt werden konnte, sehr gering sein muss. Man kann daraus schliessen, dass bei der Acetolyse die 1,3- und 1,4-Hydridverschiebungen, welche zu $\Delta^{2,3}$ -, $\Delta^{3,4}$ - und $\Delta^{4,5}$ -Isotopenisomeren führen, eine sehr geringe Rolle spielen. Die Isotopenverteilung zeigt dagegen eindeutig, dass etwa 15% des Gesamtproduktes nach einer transanularen 1,5- (bzw. 1,6- = 1,2- + 1,5-) Hydridverschiebung entstanden sein müssen. Die wesentlichen Schlussfolgerungen, die man auf Grund der früher veröffentlichten Ergebnisse der Versuchsreihen A und B gezogen hat, bleiben also dieselben. Die Ergebnisse der Versuchsreihe A müssen dagegen in quantitativer Hinsicht korrigiert werden, wodurch die Diskrepanz zwischen den Versuchsreihen A und B verschwindet. Ob die geringen quantitativen Unterschiede der Versuchsreihen B und E auf Versuchsfehler oder auf einen Isotopeneffekt in der Versuchsreihe B zurückzuführen sind, lässt sich vorläufig nicht entscheiden.

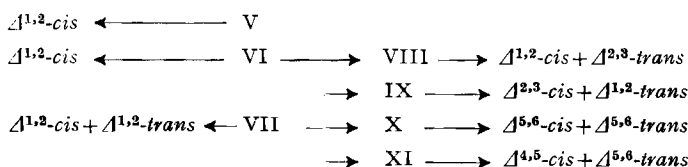
Tabelle 2. Zusammensetzung der einzelnen stereomeren Cyclodecene aus verschiedenen Isotopenisomeren in %

	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6
<i>trans</i>	76	13	0	4	7
<i>cis</i>	68,5	3	28,5		

Zusammensetzung des gesamten Cyclodecen-Gemisches (80% *trans*- + 20% *cis*-) aus verschiedenen stereomeren Isotopenisomeren in %

	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6
<i>trans</i>	61	10	0	3	6
<i>cis</i>	14	0,5	5,5		

Tabelle 3. Isotopenisomere Cyclodecene aus Cyclodecyl-Kationen V–XI



Inzwischen wurde in vier Fällen durch RÖNTGEN-Analyse gezeigt, dass der Cyclodecan-Ring eine anscheinend sehr stabile Konformation besitzt⁵⁾. Diese lässt sich durch das Schema A, in dem die Torsionswinkel des Kohlenstoffgerüsts und der konformationelle Typus der Kohlenstoffatome angegeben sind, oder durch das anschaulichere, aus dem Diamantgitter abgeleitete Symbol B (Fig. 1) darstellen⁶⁾. Man kann daraus ersehen, dass es im Cyclodecan 3 verschiedene konformationelle Typen von Kohlenstoffatomen, I, II und III, und 6 verschiedene Typen von Wasser-

⁵⁾ J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* 44, 2033 (1961); E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* 43, 760 (1960); 44, 2027 (1961); E. HUBER-BUSER, J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Proc. chem. Soc.* 1961, 463; W. NOWACKI & M. H. MLADECK, *Chimia* 15, 531 (1961).

⁶⁾ J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* 72, 896 (1960).

stoffatomen gibt⁷⁾. Diese letzteren lassen sich in zwei Gruppen aufteilen: 1. die 6 intraanularen Wasserstoffatome, welche dadurch charakterisiert sind, dass jedes von ihnen zu zwei anderen einen besonders kleinen Abstand besitzt (1,8 bis 2,2 Å), und 2. die restlichen extraanularen Wasserstoffatome, von welchen es 4 verschiedene Typen gibt.

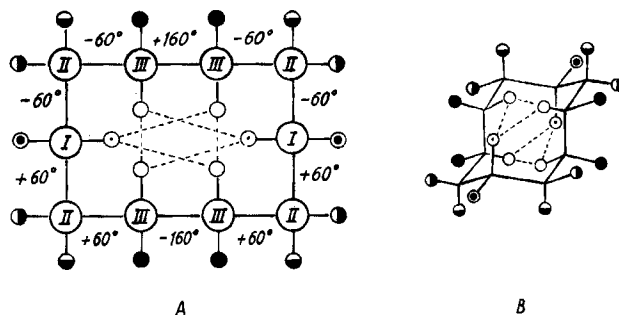


Fig. 1. Stabile Konformation des Cyclodecans

Modellbetrachtungen zeigen, dass man intraanulare Wasserstoffatome nicht durch einen grösseren Substituenten ersetzen kann, ohne dadurch die Konformation des Cyclodecan-Ringes wesentlich in energetisch ungünstigem Sinne zu ändern.

Die besonderen Merkmale der Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat sind: 1. die sterische Beschleunigung: die Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat verläuft bei 50° 539mal rascher als diejenige des Cyclohexyl-*p*-toluolsulfonates⁸⁾, 2. der stereospezifische, kinetisch kontrollierte Verlauf der Elimination: bei der Acetolyse entsteht vorwiegend das thermodynamisch instabilere *trans*-Cyclodecen⁹⁾, und 3. der nichtklassische Verlauf der Elimination: ein wesentlicher Teil der Produkte entsteht nach einer 1,2-Hydridverschiebung oder nach transanularen 1,5- bzw. 1,6-Hydridverschiebungen; 1,3- und 1,4-Hydridverschiebungen finden dagegen anscheinend nicht statt (vgl. Tab. 2). Man kann nun versuchen, diese charakteristischen Merkmale mit Hilfe der röntgenographisch festgestellten stabilen Konformation des Cyclodecan-Ringes zu deuten. Wir beginnen dabei mit dem *Postulat*, dass nicht nur die Edukte und die Produkte der Acetolyse, sondern auch die instabilen Zwischenprodukte und die Übergangszustände der geschwindigkeitsbestimmenden und produktbestimmenden Reaktionsstufen energetisch um so günstiger

⁷⁾ In der stabilen Sessel-Konformation des Cyclohexans sind alle Kohlenstoffatome vom konformationellen Typus I, die Wasserstoffatome lassen sich bekanntlich in zwei Gruppen – äquatoriale und axiale – einordnen.

⁸⁾ R. HECK & V. PRELOG, *Helv.* **38**, 1541 (1955); vgl. auch H. C. BROWN & G. HAM, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2735 (1956).

⁹⁾ Nach A. C. COPE, P. T. MOORE & W. R. MOORE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3153 (1959); **82**, 1744 (1960), ist für die Umwandlung *trans*-Cyclodecen \rightleftharpoons *cis*-Cyclodecen bei 100° C $\Delta F^0 = -1,86$ kcal \cdot Mol⁻¹, $\Delta H^0 = -3,6$ kcal \cdot Mol⁻¹ und $\Delta S^0 = -4,7$ cal/Mol. °C. Daraus errechnet sich bei 25°C ein $K = 37$; im Gleichgewichtsgemisch sollten sich demnach 97,4% *cis*- und 2,6% *trans*-Cyclodecen befinden.

sein werden, je weniger sich die Konformation ihres Gerüstes von der stabilen Konformation des Cyclodecan-Ringes unterscheidet. Dieses Postulat ist selbstverständlich mit Vorbehalt anzuwenden, und die Grenzen seiner Gültigkeit müssen erst festgestellt werden.

Ein stabiles monosubstituiertes Cyclodecan-Derivat, wie das Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat, kann nach diesem Postulat vier verschiedene stabile Konformationen I–IV (Fig. 2) besitzen, welche energetisch nicht sehr verschieden sind und in Lösung wahrscheinlich im Gleichgewicht stehen¹⁰⁾. Vom instabilen Cyclodecyl-Kation, welches das instabile Zwischenprodukt der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe der Acetolyse darstellt, sind nach diesem Postulat drei Konformationen V–VII (Fig. 2) möglich, je nachdem ob die positive Ladung an einem Kohlenstoffatom vom Typus I, II oder III sitzt. Folgende Überlegungen führen zum Schluss, dass die letzte davon die stabilste ist und dass sie demnach wohl das wichtigste Zwischenprodukt der Acetolyse darstellt: Das Cyclodecan selbst weist gegenüber einer Kette von 10 Methylen-Gruppen in einem langkettigen normalen Paraffin eine thermochemische Spannung von etwa 12 kcal·Mol⁻¹ auf¹¹⁾. Diese Spannung setzt sich hauptsächlich aus der BAEYER-Spannung (Abweichung vom optimalen Valenzwinkel) und aus transannularen Wechselwirkungen der intraannularen Wasser-

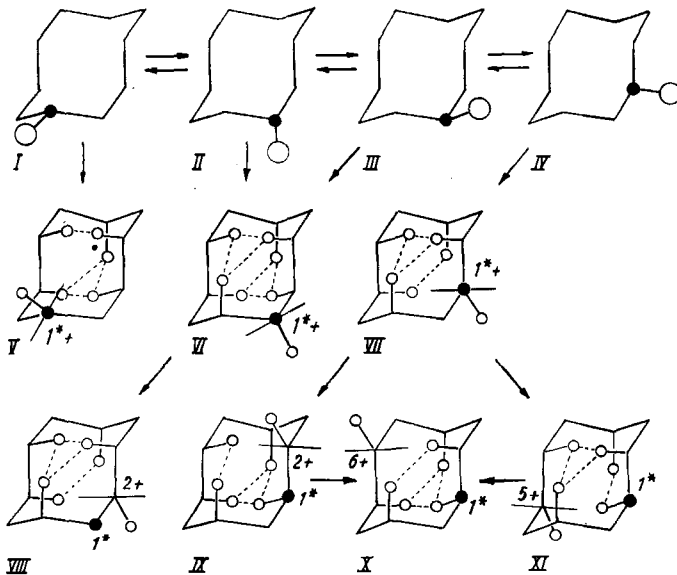


Fig. 2

1. Reihe: 4 mögliche Konformationen des Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates
2. Reihe: 3 mögliche Konformationen des Cyclodecyl-Kations
3. Reihe: 4 stabile, umgelagerte Cyclodecyl-Kationen

¹⁰⁾ In den bisher röntgenographisch untersuchten mono- und disubstituierten Cyclodecan-Derivaten⁸⁾ wurden Substituenten in den Konformationen II–IV gefunden.

¹¹⁾ J. COOPS, H. VAN KAMP, W. S. LAMBREGTS, J. VISSER & H. DEKKER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 1226 (1960).

stoffatome zusammen. Durch den Übergang eines tetraedrischen Wasserstoffatoms im Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat in ein trigonales im Cyclodecyl-Kation vom Typus III werden 2 von den insgesamt 6 transanularen Wechselwirkungen aufgehoben, wodurch ein wesentlicher Teil der Spannung abgebaut wird. Der Abbau der Spannung im instabilen Zwischenprodukt und somit auch im Übergangszustand der Acetolyse erklärt gut, auch in quantitativer Hinsicht, die Erniedrigung der freien Aktivierungsenthalpie der Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat, welche etwa $4 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ kleiner ist als diejenige von Cyclohexyl-*p*-toluolsulfonat und demnach etwa $\frac{1}{3}$ der Gesamtspannung entspricht.

Um die Stereospezifität der Eliminationsreaktion zu erklären, haben wir folgende Überlegungen gemacht. Im optimalen Übergangszustand der Proton-Elimination aus Cyclodecyl-Kation, welche die produktbestimmende Reaktionsstufe darstellt, soll einerseits die C-H-Bindung, welche gespalten wird, und das leere *p*-Orbital des Kations möglichst koplanar sein, andererseits soll nach unserem Postulat das Cyclodecan-Gerüst möglichst wenig geändert werden. Ein ungefähres Mass für die Abweichung von diesem optimalen Übergangszustand stellt somit der Torsionswinkel¹²⁾ zwischen dem leeren *p*-Orbital des Kations und der C-H-Bindung dar; je kleiner er ist, um so rascher wird die Elimination verlaufen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass in der röntgenographisch festgestellten Konformation des Cyclodecan-Gerüsts der Torsionswinkel zwischen dem leeren *p*-Orbital des Cyclodecyl-Kations III und dem nächsten extraanularen Wasserstoffatom am Kohlenstoff III, dessen Elimination das *trans*-Cyclodecen ergibt, nur 5° beträgt. Der analoge Torsionswinkel des nächsten Wasserstoffs am Kohlenstoffatom vom Typus II, welches eliminiert werden muss, damit das *cis*-Cyclodecen entsteht, beträgt dagegen 30° . Obwohl das *trans*-Cyclodecen thermodynamisch weniger stabil ist als das *cis*-Cyclodecen, ist seine Entstehung bei der kinetisch kontrollierten Elimination deshalb bevorzugt.

Auch der nichtklassische Verlauf der Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat (vgl. Tab. 2) lässt sich mit Hilfe der röntgenographisch festgestellten stabilen Konformation des Cyclodecans besser interpretieren, als es mit der bisher «stochastisch» angenommenen «Kronen»-Konformation¹³⁾ möglich war.

Damit eine Hydridverschiebung genügend rasch verläuft, um mit der simultan verlaufenden Elimination konkurrieren zu können, muss sie zu einem möglichst stabilen Carbonium-Ion führen. In der Cyclodecan-Reihe kommen deshalb hauptsächlich solche Hydridverschiebungen in Frage, welche zu Cyclodecyl-Kationen mit der positiven Ladung an Kohlenstoffatomen vom konformationellen Typus III führen. Für eine transanulare Hydridverschiebung ist es weiter günstig, wenn der wandernde Wasserstoff und der positive Kohlenstoff nicht nur möglichst nahe liegen, sondern wenn auch die zu spaltende und die entstehende Bindung, sowohl im Edukt und Produkt als auch im Übergangszustand, möglichst koaxial sind. Vier solche umgelagerte Cyclodecyl-Kationen VIII–XI, welche diesen Bedingungen entsprechen, sind in Fig. 2 dargestellt. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Isotopen-

¹²⁾ W. KLYNE & V. PRELOG, *Experientia* 16, 521 (1960).

¹³⁾ Vgl. V. PRELOG in A. R. TODD, *Perspectives in Organic Chemistry*, Interscience, London 1957, S. 96.

isomere der beiden Cyclodecene angegeben, welche aus den Cyclodecyl-Kationen V–XI direkt entstehen können. Wenn man sich daran erinnert, dass die Bildung des *trans*-Cyclodecens rascher als die Hydridverschiebungen verläuft, so kommt man zur experimentell festgestellten relativen Häufigkeit der einzelnen isotopenisomeren Produkte, wie sie in Tabelle 2 angegeben ist. Man kann auf diese Weise besonders das Fehlen der $\Delta^{3,4}$ -Cyclodecene und somit der 1,3-Hydridverschiebungen verstehen, welche auf Grund der «Kronen»-Konformation stattfinden sollten. Bei Cyclooctan-Derivaten, welche in «Kronen»-Konformation¹⁴⁾ vorliegen, wurden tatsächlich 1,3-Hydridverschiebungen von COPE und Mitarb.¹⁵⁾ nachgewiesen.

Wie das vorliegende Beispiel der Acetolyse des Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonats zeigt, lässt sich die stabile Konformation des Cyclodecan-Ringes zur Konformationsanalyse verwenden, um die Ergebnisse in der Cyclodecan-Reihe zu interpretieren (oder vorauszusagen), wie das seit langem¹⁶⁾ in der Cyclohexan-Reihe mit Hilfe der Sessel-Konformation üblich ist.

Zur Durchführung dieser Untersuchung standen uns die Mittel aus dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

Experimenteller Teil¹⁷⁾

Viele experimentelle Einzelheiten der vorliegenden Untersuchung sind in drei früheren Mitteilungen^{1) 2) 3)} dieser Reihe genau beschrieben worden, so dass sich eine Wiederholung erübrigt. Wir beschränken uns deshalb auf die Wiedergabe derjenigen Daten, durch welche sich die vorliegende Arbeit von den früheren unterscheidet, und verweisen im übrigen auf die letzteren. Die Ergebnisse des Abbaus haben wir nur tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 4. Abbau des Cyclodecanons-[1,2-¹⁴C₂]

Verbindung	Smp. °	Formel	Ber. C; H%	Gef. C; H%	$\frac{10^3 \text{ ipm}}{\text{inMol}}$
Sebacinsäure	130	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	59,38; 8,95	59,60; 9,01	730
1,8-Di-(benzoylamino)-octan Kohlendioxid	174–175 —	C ₂₂ H ₂₈ O ₂ N ₂ CO ₂	74,96; 8,01 — ; —	74,85; 8,10 — ; —	282 184
Korksäure	139–140	C ₈ H ₁₄ O ₄	55,16; 8,10	55,23; 8,29	185
1,6-Di-(benzoylamino)-hexan Kohlendioxid	159–160 —	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂ CO ₂	74,04; 7,46 — ; —	73,82; 7,32 — ; —	2 92

¹⁴⁾ Privatmitteilung von J. D. DUNITZ & H. CH. MEZ, vgl. ⁶⁾.

¹⁵⁾ A. C. COPE, G. A. BERCHTOLD, P. E. PETERSON & S. H. SHARMAN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6366 (1960).

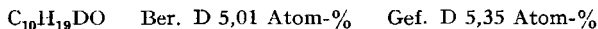
¹⁶⁾ D. H. R. BARTON, *Experientia* **6**, 316 (1950); J. chem. Soc. **1953**, 1027.

¹⁷⁾ Zur Analyse wurden die Verbindungen nach der von R. C. ANDERSON, Y. DELABARRE & A. A. BOTHNER-BY, *Anal. Chemistry* **24**, 1298 (1952), vorgeschlagenen und von Dr. P. JORDAN in unserem Laboratorium modifizierten Apparatur trocken verbrannt. Die Radioaktivität des erhaltenen Kohlendioxids wurde im Proportionalzählrohr gemessen. Zur Bestimmung des Deuterium-Gehaltes wurde das erhaltene Wasser nach D. H. W. DEN BOER & W. A. J. BORG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 120 (1952), mit amalgamiertem Magnesium bei 450° reduziert und das entstehende Wasserstoff-Deuterium-Gemisch mit einem CONSOLIDATED-NIER Isotope Ratio Mass Spectrometer, Model 21–201, analysiert.

Versuchsreihe C

Cyclodecanon-[1, 2-¹⁴C₂]. 0,167 g *Cyclodecanon*-[1, 2-¹⁴C₂] wurde mit 1,278 g inaktivem *Cyclodecanon* verdünnt und mit Äthylformiat und Natriumäthylat nach dem früher beschriebenen Verfahren⁸⁾ zum α -Hydroxymethylen-keton kondensiert. Nach Abtrennen der neutralen Anteile durch Ausschütteln mit Äther wurde das Kondensationsprodukt mit Hydrogenperoxid zur Sebacin-säure oxydiert, welche man auf übliche Weise abbaute. Die Ergebnisse des Abbaus sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Cyclodecanol-[1, 2-¹⁴C₂, 1-D]. 17,6 g *Cyclodecanol*-[1, 2-¹⁴C₂] wurden mit 2,0 g Lithiumaluminiumdeuterid in ätherischer Lösung reduziert¹⁾. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt. II–III) erhielt man 16,8 g reines *Cyclodecanol*-[1, 2-¹⁴C₂, 1-D] vom Smp. 40–41°.



54 mg des deuterierten Alkohols wurden in 3 ml Pyridin mit 80 mg Chrom(VI)-oxid in 2 ml Pyridin 48 Std. bei Zimmertemperatur oxydiert. Man versetzte darauf das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser und extrahierte mit Äther. Die ätherischen Auszüge wurden mit verd. Salzsäure, Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, und der Rückstand nach dem Verdampfen des Äthers wurde mit 3 ml einer 5-proz. methanolischen Lösung von Semicarbazid 48 Std. stehengelassen. Das auskristallisierte *Cyclodecanon*-semicarbazon, das nach Umkristallisieren aus Methanol bei 201–202° schmolz, enthielt nur noch 0,02 Atom-% D.

Cyclodecyl-[1, 2-¹⁴C₂, 1-D]-*p*-toluolsulfonat. Die Lösungen von 16,44 g des doppelt markierten Alkohols in 100 ml Pyridin und 25,0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 ml Pyridin wurden unter Eiskühlung zusammengegossen und 24 Std. stehengelassen. Nach Versetzen mit 500 ml Eiswasser wurde der ausgefallene Niederschlag abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen. Das rohe *p*-Toluolsulfonat wurde in Äther gelöst und die Lösung mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung

Tabelle 5. Versuchsreihe C

Verbindung	Smp. °	Formel	Ber. ^{a)} C;		Gef. C;		10 ³ ipm mMol	Atom %D
			H + D %	H + D %	H + D %	H + D %		
Abbau des <i>trans</i> -Cyclodecens								
Sebacin-säure	—	C ₁₀ (HD) ₁₈ O ₄	59,19; 9,30	59,26; 9,03	6313	3,60		
1, 8-Di-(benzoylamino)-octan	—	C ₂₂ (HD) ₂₈ O ₂ N ₂	74,82; 8,20	75,04; 8,02	4230	2,39		
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	856	—		
Korksäure	—	C ₈ (HD) ₁₄ O ₄	55,09; 8,22	55,34; 8,39	1520	3,61		
1, 6-Di-(benzoylamino)-hexan	—	C ₂₀ (HD) ₂₄ O ₂ N ₂	74,00; 7,47	73,78; 7,59	1140	—		
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	220	—		
Abbau des <i>cis</i> -Cyclodecens								
Sebacin-säure	130–131	C ₁₀ (HD) ₁₈ O ₄	59,16; 9,30	59,39; 9,26	6313	4,20		
1, 8-Di-(benzoylamino)-octan	174–175	C ₂₂ (HD) ₂₈ O ₂ N ₂	74,80; 8,20	75,04; 8,09	4637	2,64		
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	805	—		
Korksäure	—	C ₈ (HD) ₁₄ O ₄	55,06; 8,25	55,31; 8,17	1771	3,98		
1, 6-Di-(benzoylamino)-hexan	161–162	C ₂₀ (HD) ₂₄ O ₂ N ₂	74,00; 7,47	73,99; 7,55	1361	2,22		
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	199	—		
Adipin-säure	152–153	C ₆ (HD) ₁₀ O ₄	49,25; 6,91	49,37; 7,08	761	4,09		
1, 4-Di-(benzoylamino)-butan	—	C ₁₈ (HD) ₂₀ O ₂ N ₂	72,91; 6,81	73,06; 6,71	534	—		
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	101	—		

a) Berechnet mit Hilfe des experimentell gefundenen D-Gehaltes.

und Wasser gewaschen. Der Rückstand nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung im Vakuum lieferte nach Umlösen aus 500 ml Pentan durch Abkühlen mit Trockeneis-Aceton 24,2 g *p*-Toluolsulfonat. Dieses wurde etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet, wobei es sich teilweise spontan zersetzt hat.

Acetolyse. 24,2 g doppelt markiertes *p*-Toluolsulfonat wurden in 1,6 l einer 0,075N Natriumacetat-Lösung in wasserfreier Essigsäure 50 Std. bei 25° stehengelassen. Das Reaktionsgemisch versetzte man darauf mit 10 l Wasser und extrahierte die Produkte mit Pentan. Die Pentanauszüge wurden mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Pentans durch eine VIGREUX-Kolonnen blieben 10,9 g eines farblosen, leicht beweglichen Öls zurück, das in 7 Anteilen in insgesamt 210 ml Äther mit 21 g Osmium(VIII)-oxid in 280 ml Äther und 21 ml Pyridin oxydiert wurde. Das ausgeschiedene braune Reaktionsprodukt wurde abgenutscht und mit Pentan gewaschen. Nach üblicher Verseifung mit Kaliumhydroxid und Mannit in Wasser und Methylchlorid erhielt man 11,2 g eines farblosen kristallinen Gemisches, aus dem zuerst durch Umkristallisieren aus Benzol 8,96 g *cis*-Cyclodecandiol-(1,2), Smp. 136,5–137,5°, mit einem Gehalt von 4,94 Atom-% D abgetrennt werden konnten. Aus den eingedampften Mutterlaugen liessen sich durch zweimalige Sublimation im Hochvakuum bei 45° Badtemperatur 1,94 g *trans*-Cyclodecandiol-(1,2), Smp. 49,5–50,5°, mit einem Gehalt von 4,91 Atom-% D erhalten. Die analytischen Daten der beim Abbau der beiden stereoisomeren Cyclodecandiole-(1,2) erhaltenen Produkte sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

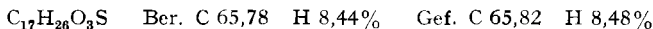
Versuchsreihe E

Reines Cyclodecyl-[1,2-¹⁴C₂]-p-toluolsulfonat. Zu einer Lösung von 1,218 g des radioaktiven Alkohols in 15 ml abs. Pyridin wurden bei –10° 2,4 g frisch umkristallisiertes *p*-Toluolsulfonsäurechlorid zugegeben, worauf man das Reaktionsgemisch 14 Std. bei Zimmertemperatur stehen liess, auf –10° abkühlte und unter Schütteln mit 20 g Eis versetzte. Das ausgeschiedene kristal-

Tabelle 6. *Versuchsreihe E*

Verbindung	Smp. °	Formel	Ber. C; H %	Gef. C; H %	10 ³ ipm
					mMol
Abbau des <i>trans</i> -Cyclodecens					
Sebacinsäure	132–133	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	59,38; 8,97	59,37; 8,86	5408
1,8-Di-(benzoylamino)-octan	172–173	C ₂₃ H ₂₈ O ₂ N ₂	74,96; 8,01	74,98; 8,01	2065
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	1647
Korksäure	140–141	C ₈ H ₁₄ O ₄	55,16; 8,10	55,17; 8,05	664
1,6-Di-(benzoylamino)-hexan	158–159	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	74,04; 7,46	74,19; 7,24	210
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	222
Adipinsäure	146–148	C ₆ H ₁₀ O ₄	49,31; 6,90	49,44; 6,85	126
1,4-Di-(benzoylamino)-butan	178–179	C ₁₈ H ₂₀ O ₂ N ₂	72,95; 6,80	72,88; 6,74	111
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	8,13
Bernsteinsäure	183–184	C ₄ H ₆ O ₄	40,68; 5,12	40,90; 5,11	24,0
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	4,54
Abbau des <i>cis</i> -Cyclodecens					
Sebacinsäure	131–132	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	59,38; 8,97	59,29; 9,12	258
1,8-Di-(benzoylamino)-octan	173–174	C ₂₃ H ₂₈ O ₂ N ₂	74,96; 8,01	74,87; 8,11	124
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	67,9
Korksäure	140–141	C ₈ H ₁₄ O ₄	55,16; 8,10	54,91; 8,03	66,7
1,6-Di-(benzoylamino)-hexan	157–159	C ₂₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	74,04; 7,46	74,03; 7,65	40,9
Kohlendioxid	—	CO ₂	— ; —	— ; —	13,6

line *p*-Toluolsulfonat wurde abfiltriert, gründlich mit eiskaltem Wasser gewaschen und in 70 ml Pentan gelöst. Nach kurzem Trocknen über Natriumsulfat wurde die Lösung auf -80° abgekühlt und das ausgeschiedene Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt. Nach Trocknen bei 0° (wichtig!) im Wasserstrahlvakuum blieben 1,95 g (81% d. Th.) farblose Kristalle vom Smp. $54-55^{\circ}$ zurück. Durch Einengen der Mutterlaugen wurden weitere 0,18 g (7% d. Th.) des gleichen Produktes erhalten. – Zur Analyse wurde eine kleine Probe während 15 Min. bei 0° im Hochvakuum getrocknet.



Acetolyse. 1,95 g reines *p*-Toluolsulfonat wurden in 110 ml 0,075N Natriumacetat-Lösung in Essigsäure 50 Std. bei $25,0^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ stehengelassen. Das Reaktionsgemisch versetzte man mit 500 ml Wasser und schüttelte es mit Pentan aus. Die mit Wasser gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Pentanauszüge lieferten nach dem Eindampfen des Pentans und Destillation im Wasserstrahlvakuum bei $80-100^{\circ}$ Badtemperatur 0,76 g (87% d. Th.) eines Cyclodecenc-Gemisches. Dieses wurde mit 1,8 g Osmium(VIII)-oxid und einigen Tropfen abs. Pyridin in 15 ml abs. Äther über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der ausgeschiedene braune Niederschlag wurde auf übliche Weise durch Schütteln mit 5 g Mannit, 5 g Kaliumhydroxid, 100 ml Wasser und 300 ml Methylenchlorid verseift und aufgearbeitet. Durch Sublimation im Hochvakuum erhielt man 0,826 g eines farblosen, kristallinen Gemisches der stereoisomeren Cyclodecandiole-(1,2), aus dem man durch Kristallisation aus Benzol 120 mg (12,6% d. Th.) *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. $137-138^{\circ}$ abtrennen konnte. Aus der Mutterlauge liessen sich durch Sublimation im Hochvakuum bei $45-50^{\circ}$ 490 mg (51,6% d. Th.) *trans*-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. $52-53^{\circ}$ gewinnen. Die analytischen Daten der Abbauprodukte der beiden Verbindungen findet man in der Tabelle 6.

Versuchsreihe D

*Spontane Zersetzung des Cyclodecyl-[1,2- $^{14}\text{C}_2$]-*p*-toluolsulfonates.* 0,52 g des reinen *p*-Toluolsulfonates vom Smp. $54-55^{\circ}$ wurde in einem geschlossenen Gefäss 8 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Der Inhalt des Rohres wurde mehrere Male mit Wasser und Pentan gewaschen, die Pentanauszüge wurden mit Kaliumhydrogencarbonat und Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem vorsichtigen Eindampfen des Pentans durch eine VIGREUX-Kolonnen erhielt man durch Destillation im Wasserstrahlvakuum bei $80-100^{\circ}$ Badtemperatur 0,212 g eines farblosen Öls, welches durch Oxydation mit 0,60 g Osmium(VIII)-oxid und Aufarbeitung des Oxydationsgemisches 0,152 g (53% d. Th.) *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. $138-139^{\circ}$ lieferte. Die analytischen Daten der daraus erhaltenen Abbauprodukte sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7. *Versuchsreihe D*

Verbindung	Smp. $^{\circ}$	Formel	Ber. C; H %	Gef. C; H %	$\frac{10^3 \text{ ipm}}{\text{mMol}}$
Abbau des <i>cis</i> -Cyclodecens					
Sebacinsäure	132-133	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	59,38; 8,97	59,20; 9,05	550
1,8-Di-(benzoylamino)-octan Kohlendioxid	172-173 —	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$ CO_2	74,96; 8,01 — ; —	75,20; 8,01 — ; —	427 60,3
Korksäure	140-141	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	55,16; 8,10	55,09; 8,12	159
1,6-Di-(benzoylamino)-hexan Kohlendioxid	157-159 —	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ CO_2	74,04; 7,46 — ; —	74,10; 7,71 — ; —	109,6 24,3
Adipinsäure	147-149	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$	49,31; 6,90	49,58; 6,87	95,9
1,4-Di-(benzoylamino)-butan	176-178	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	72,95; 6,80	72,98; 6,82	65,6

Wir danken Herrn Dr. P. JORDAN und seinen Mitarbeitern in unserem Isotopenlaboratorium für die Bestimmung der Isotopen und Herrn Dr. W. SIMON für die gas-chromatographischen Analysen.

SUMMARY

Solid cyclodecyl *p*-toluenesulfonate decomposes spontaneously at room temperature into *p*-toluenesulfonic acid and *cis*-cyclodecene. Pure cyclodecyl *p*-toluenesulfonate gives by acetolysis a mixture of 80% *trans*- and 20% *cis*-cyclodecene. The non-classical, transannular course of these eliminations has been investigated by using starting material labeled with ^{14}C . By systematic degradation of the cyclodecenes obtained it has been found that the amount of transannular hydride shifts in products of spontaneous decomposition differs considerably from that in products of acetolysis. These results explain the disturbing discrepancies observed in earlier experiments^{1) 2)}, in which partly decomposed cyclodecyl *p*-toluenesulfonate must have been used.

The characteristic features of the acetolysis of the cyclodecyl *p*-toluenesulfonate – the steric acceleration, the stereospecificity and the transannular course of the elimination – can be explained by conformational analysis based on the stable conformation of the cyclodecane ring as determined by X-ray analysis³⁾.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

159. Raffinage de la cryolithe par la méthode de la zone fondue

par R. Monnier et T. Toïa

(4 IV 62)

Parmi les récents procédés de purification poussée des éléments ou des composés, celui de la zone fondue dû à PFANN¹⁾ a connu, dès son apparition, un très grand succès.

On a purifié par ce moyen un grand nombre de métaux, de métalloïdes, de sels minéraux et de composés organiques. Mais, à notre connaissance, cette méthode n'a pas encore été appliquée à des sels à point de fusion relativement élevé et ayant à l'état liquide des tensions de vapeur non négligeables, tels que par exemple les cryolithes. Or, pour nos travaux dans le domaine des sels fondus, nous avons besoin d'un procédé permettant de purifier les cryolithes et composés du même type ainsi que de déterminer avec précision les composés et les eutectiques des systèmes mis en oeuvre.

La cryolithe, comme d'ailleurs la plupart des composés fluorés, posait des problèmes bien particuliers:

1° La cryolithe fondue dissout à peu près tous les oxydes métalliques, donc en fait la plupart des réfractaires. Or les matériaux utilisés pour la confection des

¹⁾ WILLIAM G. PFANN, *Zone Melting*, John Wiley and Sons Inc. 1958. La première publication de PFANN sur ce procédé remonte à 1952.