

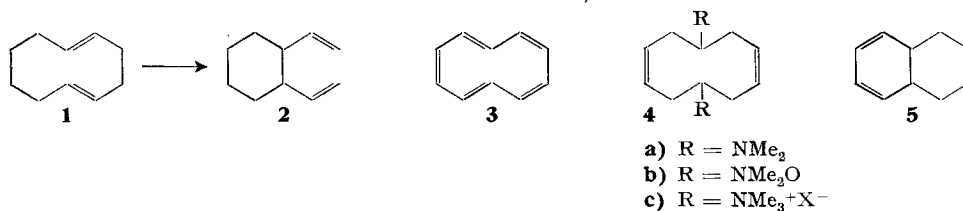
63. Valenzisomerisierung und Fragmentierung von Cyclodecatetraenen

Cyclodecapolyene, 3. Mitteilung

von C. A. Grob und P. W. Schiess

(13. I. 64)

Die Einführung mehrerer Doppelbindungen in Cyclodecan führt zu Cyclodecapolyenen, deren an Kalottenmodellen feststellbare Spannung ungewöhnliche Reaktivität erwarten lässt. Wie in der vorangegangenen Mitteilung [1]¹⁾ berichtet wurde, geht Cyclodeca-1,5-dien (**1**) bereits bei 70° durch Valenzisomerisierung in 1,2-Divinylcyclohexan (**2**) über. Vier Doppelbindungen führen im Modell zu derartigen Spannungen, dass die Isolierbarkeit eines Cyclodecatetraens fraglich erscheint und mit Folgereaktionen unter den Entstehungsbedingungen zu rechnen ist. Diese Frage ist besonders im Hinblick auf die Herstellung des hypothetischen Cyclodecapentaens (**3**) von Interesse, war es doch bis vor kurzem noch ungeklärt, ob die für ein planares, aber stark gespanntes Modell zu erwartende Resonanzenergie [2] ausreicht, um diesem Pentaen ausreichende Stabilität zu verleihen²⁾.



Zur Herstellung von Cyclodecatetraenen dienten die früher von uns beschriebenen *cis*- und *trans*-Formen von 1,6-Bis-dimethylamino-cyclodeca-*cis*,*cis*-3,8-dien (**4a**) [4]. Diese wurden als N-Oxide (**4b**) sowie als quaternäre Salze (**4c**) dem COPE- bzw. HOFMANN-Abbau unterworfen [5]. Der Abbau des *trans*-Bis-N-Oxids (**4b**) bei 120–150° in Polyäthylenglykol führte in 75-proz. Ausbeute zu einem Olefingemisch der Zusammensetzung C₁₀H₁₂, aus welchem durch Kristallisation 30% einer Verbindung vom Smp. 17–19° abgetrennt werden konnten. Diese absorbiert im UV. bei 260 mμ (log ε 3,6) und ging bei der Hydrierung unter Aufnahme von drei Mol Wasserstoff in *trans*-Decalin über. Diese Befunde sprechen für die Struktur eines *trans*-1,4,9,10-tetrahydronaphthalins (**5**).

Das restliche, ölige Abbauprodukt C₁₀H₁₂ konnte auch durch Gas-Chromatographie nicht aufgetrennt werden. Bei der Hydrierung entstand nach Aufnahme von drei Mol Wasserstoff ein öliges Produkt, aus welchem durch Gas-Chromatographie *trans*-Decalin sowie kleinere Mengen von *cis*-Decalin, *n*-Butylcyclohexan und *n*-Butylbenzol isoliert werden konnten. Eine weitere Fraktion erwies sich als ein Gemisch von Cyclodecan und einer gesättigten Verbindung C₁₀H₁₆, welche eine tricyclische

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 564.

²⁾ Wie VAN TAMELEN & PAPPAS [3] neulich berichteten, lässt sich in *cis*-9,10-Dihydronaphthalin kein valenzisomeres Cyclodecapentaen (**3**) nachweisen.

Struktur besitzen muss. Ein analog durchgeführter Abbau mit dem *cis*-Bis-N-Oxid (**4b**) ergab ein öliges Gemisch in 70-proz. Ausbeute, welches ebenfalls erst nach der Hydrierung aufgetrennt werden konnte und dieselbe Zusammensetzung aufwies (Tabelle).

Hydrierte Eliminierungsprodukte (in Prozenten) aus

	N-Oxid (4b) ^{a)}	quat. Salz (4c) ^{a)}
<i>cis</i> -Decalin	4	58 (74) ^{b)}
<i>trans</i> -Decalin	66	10 (2)
<i>n</i> -Butylcyclohexan	14	5 (5)
<i>n</i> -Butylbenzol	4	20 (1)
Cyclodecan	3	1 (9)
Wachs C ₁₀ H ₁₆	10	6 (6)

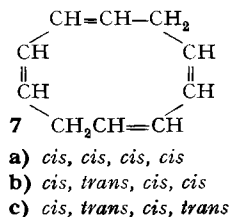
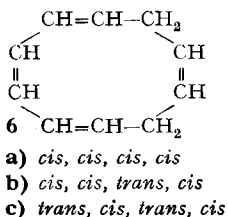
^{a)} *cis*- und *trans*-Form bei 120–150° und 11 Torr

^{b)} *cis*- und *trans*-Form bei 80° und 0,05 Torr (in Klammern)

HOFMANN-Abbau des *trans*-Bis-quaternären Salzes **4c** in Polyäthylenglykol bei 120–150° lieferte ein Öl der Zusammensetzung C₁₀H₁₂ in 65-proz. Ausbeute, welches sich ebenfalls erst nach der Hydrierung durch Gas-Chromatographie auftrennen liess. Es wies eine ähnliche Zusammensetzung wie das Hydrierungsprodukt des COPE-Abbaus auf, doch überwog in diesem Fall das *cis*-Decalin (Tabelle). Abbau des *cis*-Bis-quaternären Salzes **4c** und anschliessende Hydrierung lieferte dasselbe Resultat.

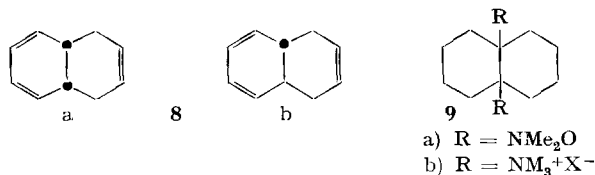
Es erwies sich, dass die Zusammensetzung des Abbauproduktes stark von der Reaktionstemperatur abhängt. So wurden beim Abbau unter milderen Bedingungen (bei 80° im Hochvakuum) nur noch Spuren von *n*-Butylbenzol im hydrierten Abbauprodukt aufgefunden. Ferner ging der Anteil an *trans*-Decalin zugunsten der Ausbeute an *cis*-Decalin und Cyclodecan zurück (Tabelle).

Diskussion. Der zweifache COPE- oder HOFMANN-Abbau der Verbindungen **4b** und **4c** kann zu 1,3,5,8- und 1,3,6,8-Cyclodecatetraenen der Struktur **6** bzw. **7** führen³⁾, die je nach der Konfiguration der eingeführten Doppelbindungen in je drei Formen **6a-c** bzw. **7a-c** vorliegen können. Die Natur der hydrierten Abbauprodukte zeigt deutlich, dass sich die zunächst gebildeten Tetraene **6** und **7** verändert haben. Die Umwandlung des 1,3,5,8-Tetraens **6** in ein 1,4,9,10-Tetrahydronaphtalin **8** stellt eine Valenzisomerisierung dar, für welche mehrere Analogiefälle angeführt werden können [6]. Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass die *cis*-Form (**8a**) aus dem *all-cis*-Tetraen **6a**, die *trans*-Form (**8b**) aus dem *trans,cis-trans-cis*-Tetraen **6c** entstanden sein muss. Die Tetrahydronaphtaline **8a** und **8b** sind zweifellos die Vorläufer des im hydrierten Abbauprodukt aufgefundenen *cis*- und *trans*-Decalins (Tabelle).

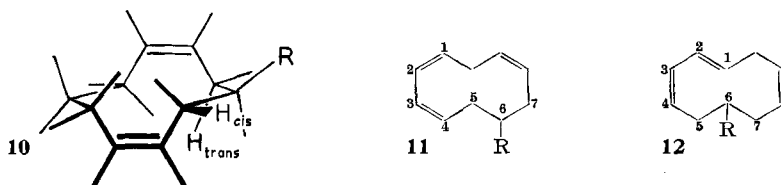


³⁾ Ein transannularer Verlauf der Eliminierungen ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, vgl. Formel (10) sowie [1] und [4].

Es ist nun bemerkenswert, dass die Konfiguration des primär gebildeten Tetrahydronaphtalins **8** verschieden ist, je nachdem ob es durch COPE- oder durch HOFMANN-Abbau erhalten wurde. Das Resultat ist also anders als bei den analogen Abbaureaktionen der gesättigten N-Oxide und quaternären Salze **9a** bzw. **9b**, welche

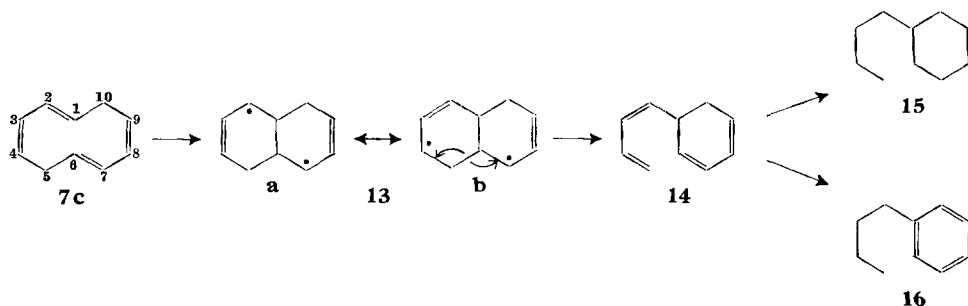


praktisch ausschliesslich zu *trans,trans*-Cyclodecadienen führen [1]. Dieser Befund lässt auf eine gewisse Starrheit des Cyclodecadiens **4** und auf die Bevorzugung einer bestimmten Konformation schliessen. Modelle zeigen tatsächlich, dass die Sessel-Konformation **10** relativ stabil ist, indem sie die geringste Behinderung nicht verbundener Atome aufweist.

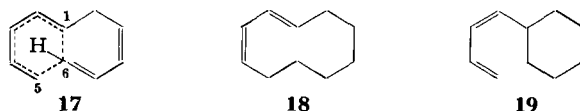


Bei der ersten *trans*-1,2-Eliminierung beim HOFMANN-Abbau [7] von **10** ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) sollte das am günstigsten gelegene, mit H_{trans} bezeichnete Wasserstoffatom abgespalten werden, wodurch eine *cis*-Doppelbindung entsteht. Am Modell des so gebildeten *all-cis*-Triens **11** ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) ist ersichtlich, dass eine zweite *trans*-Eliminierung in Richtung auf C-5 nur zum *all-cis*-Tetraen **6a** führen kann, aus welchem durch Valenzisomerisierung das *cis*-Tetrahydronaphtalin **8a** hervorgeht. Für eine *cis*-1,2-Eliminierung, wie sie beim COPE-Abbau zu erwarten ist [8], liegt das mit H_{cis} bezeichnete Wasserstoffatom am günstigsten. Dessen Abspaltung führt aber zum Trien **12** ($\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}$) mit einer *trans*-Doppelbindung. Nochmalige 1,2-Eliminierung in Richtung auf C-5 erfolgt unter Ausbildung einer weiteren *trans*-Doppelbindung zum *trans,cis,trans,cis*-Tetraen **6c**, dem Vorläufer des *trans*-Tetrahydronaphtalins **8b**.

Erfolgt die Eliminierung der zweiten Gruppe R aus **11** und **12** in Richtung auf C-7, so entstehen die 1,3,6,8-Tetraene **7**. Diese stellen, wie ihre Isomeren **6**, stark ges-



pannte Ringsysteme dar, in denen es leicht zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen den aufeinander gepressten trigonalen Kohlenstoffatomen an C-1 und C-6 kommen kann. Die Kopplung der Elektronen an diesen beiden Atomen würde zum bicyclischen, mesomeren Diradikal **13** $\mathbf{a} \leftrightarrow \mathbf{b}$ führen, das als 1,4-Diradikal die Voraussetzungen zur homolytischen Fragmentierung [9] zu 1-(Buta-1,3-dienyl-1)-cyclohexa-2,4-dien (**14**) erfüllt. Da letzteres sich unter den Reaktionsbedingungen oder bei der anschliessenden Hydrierung isomerisieren könnte, wäre sowohl die Entstehung des *n*-Butylcyclohexans (**15**) als auch des *n*-Butylbenzols (**16**) erklärbar.



Die Umwandlung des Cyclodecatetraens **7c** in ein Cyclohexan-Derivat lässt sich auch durch eine, allerdings ungewöhnliche, Valenzisomerisierung formulieren. Im Übergangszustand **17** dieser Reaktion würden gleichzeitig die Einfachbindungen C5-C6 und C1-C6 gelöst bzw. gebildet werden. Da sich die $\Delta^{6,7}$ - und $\Delta^{8,9}$ -Doppelbindungen nicht beteiligen, sollte dieser Prozess nicht auf den vorliegenden Fall beschränkt, sondern auch bei anderen cyclischen 1,3-Dienen, wie z.B. beim Cyclodeca-1,3-dien (**18**), zu beobachten sein. Letzteres scheint aber noch bei 550° stabil [10] zu sein, d.h. nicht in die monocyclische Verbindung **19** überzugehen. Ein Isomerisierungsmechanismus über das Diradikal **13** wird daher vorgezogen.

Das im hydrierten Abbauprodukt in kleinen Mengen vorhandene Cyclodecan scheint aus unvollständig isomerisiertem bzw. fragmentiertem, Cyclodecatetraen herzurühren. Dafür spricht die Beobachtung, dass nach dem HOFMANN-Abbau unter milderer Bedingungen bedeutend mehr Cyclodecan entsteht (Tabelle). Die Struktur der tricyclischen Verbindung $C_{10}H_{16}$, welche in allen Versuchen aus dem hydrierten Abbauprodukt isoliert wurde, konnte bisher infolge Materialmangels nicht aufgeklärt werden. Die zahlreichen, sich anbietenden Formulierungen sind jedoch derart spekulativ, dass auf ihre Diskussion im gegenwärtigen Stadium der Untersuchung verzichtet werden soll.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen. Die gas-chromatographischen Gemischanalysen und Trennungen erfolgten wie früher beschrieben [1].

trans-*N,N'*-Dioxo-1,6-bis-dimethylamino-cyclodecadien-(3,8) (**4b**). 15,0 g *trans*-Dimethylamin **4a** wurden in 80 ml Methanol gelöst. Unter Eiskühlung erfolgte Zugabe von 45 ml 30-proz. Wasserstoffperoxidlösung. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur 48 Std. stehengelassen, bis es neutral reagierte (pH 7–8). Während 6 Std. wurde durch Rühren mit 100 mg Platinschwarz der Überschuss an Wasserstoffperoxid zerstört.

Aus einem aliquoten Teil der Lösung wurde das N-Oxid mit Pikrinsäure als *Dipikrat* gefällt: Smp. $234\text{--}238^\circ$ (Ausbeute 82%). Zur Analyse wurde viermal aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Rhomben und Prismen, Smp. $240\text{--}242^\circ$.

$C_{28}H_{32}O_{16}N_8$ (712,58) Ber. C 43,82 H 4,53 N 15,73% Gef. C 44,09 H 4,67 N 15,63%
cis-*N,N'*-Dioxo-1,6-bis-dimethylamino-cyclodecadien-(3,8) (**4b**). Die Herstellung erfolgt wie die des *trans*-Isomeren, aus dem *cis*-Dimethylamin (**4a**).

Das *Dipikrat* des *cis*-Bis-N-Oxids wurde zur Analyse dreimal aus Wasser umkristallisiert. Dicke Nadeln, Smp. $220\text{--}222^\circ$.

$C_{28}H_{32}O_{16}N_8$ (712,58) Ber. C 43,82 H 4,53 N 15,73% Gef. C 44,03 H 4,77 N 15,77%

Pyrolyse des trans-Bis-N-Oxids (4b). Die Zersetzung erfolgte in einem 100 ml CLAISEN-Kolben mit gutem Kühler. Die Vorlage wurde auf 0° gekühlt. Zwischen Vorlage und Pumpe befand sich eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Kältefalle. – Die rotbraune Lösung des aus 15 g Dimethylamin **4a** bereiteten Bis-N-Oxids wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf ein Viertel eingengt und mit 30 ml Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 600) versetzt, um ein Ausfallen des N-Oxids beim weiteren Abdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Bei einem Druck von 11 Torr wurde allmählich die Temperatur des Heizbades erhöht. Bei 120° begannen sich farblose ölige Tropfen in der Vorlage abzuscheiden. Nachdem die Badtemperatur innert 2 Std. langsam auf 150° gestiegen war, war die Reaktion beendet. Der Inhalt von Vorlage und Kältefalle wurde zwischen Wasser und Pentan verteilt. Das Dimethylhydroxylamin in der wässrigen Phase verbrauchte 112 mVal (83%) Salzsäure. Die Pentanlösung wurde mit 2N Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Über eine kleine Kolonne wurde das Pentan abdestilliert, wobei 7,06 g (79%) farblose, überriechende Flüssigkeit zurückblieb, die im Vakuum destilliert wurde. Sdp. 105–107°/85 Torr; $n_D^{21} = 1,5201$. Das farblose, aus einem Gemisch von Olefinen bestehende Öl erstarrte nach längerem Stehen bei –10°. Smp. 5–12°. Es konnte durch Gas-Chromatographie nicht in die einzelnen Komponenten aufgetrennt werden.

$C_{10}H_{12}$ (132,22) Ber. C 90,85 H 9,15% Gef. C 90,58 H 9,22%

Durch wiederholte Kristallisation aus Methanol bei –40° und anschließende Kugelrohrdestillation bei 90°/80 Torr wurde reines *trans*-Tetrahydronaphthalin (**8b**) isoliert (30%). Farblose Prismen, Smp. 17–19°; UV.-Spektrum in Cyclohexan: $\lambda_{max} = 260 m\mu$ (log ϵ 3,6).

$C_{10}H_{12}$ (132,22) Ber. C 90,85 H 9,15% Gef. C 90,63 H 9,17%

Hydrierung des Pyrolyseproduktes. 2,184 g farbloses Pyrolyseprodukt wurden in 30 ml Feinsprit mit 100 mg Platin hydriert. Bei 17°/740 Torr betrug die Wasserstoffaufnahme innert 6 Std. 1222 ml (3,0 Moläquivalente, berechnet auf $C_{10}H_{12}$). Nach Abgiessen vom Katalysator wurde die Lösung zwischen Wasser und Pentan verteilt. Die organische Phase ergab nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels fast quantitativ nach Decalin riechendes farbloses Öl. Durch präparative Gas-Chromatographie konnte es in vier Fraktionen aufgeteilt werden.

Die erste Fraktion A (14%) bestand aus *n*-Butylcyclohexan (**15**); es wurde durch sein IR.-Spektrum mit authentischem Material identifiziert. IR.-Spektrum als Flüssigkeitsfilm: Banden bei 6,83 μ δ (C–H) aliphatisch; 6,91 μ δ (C–H) Cyclohexan; 7,25 μ δ (C–H) Methyl.

$C_{10}H_{20}$ (140,26) Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,58 H 14,33%

Die zweite Fraktion B (69%) bestand aus *trans*-Decalin (66%), das durch Spuren von *n*-Butylbenzol (3%) verunreinigt war. Die Identifizierung erfolgte durch das IR.-Spektrum.

Die dritte Fraktion C (4%) bestand aus *cis*-Decalin, was durch das IR.-Spektrum bewiesen wurde.

Die vierte Fraktion D (14%) war ein Gemisch. Sie stellte ein Wachs vom Smp. 55–60° dar und entsprach der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}$.

$C_{10}H_{16}$ (136,23) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,54 H 12,32%

$C_{10}H_{18}$ (138,24) Ber. C 86,87 H 13,13%

Im IR.-Spektrum konnte Cyclodecan (3%) neben einem gesättigten Kohlenwasserstoff (10%) nachgewiesen werden. Letzterer wurde nicht weiter untersucht; im IR. können ihm die folgenden Banden zugeordnet werden: 6,84/8,10/8,32/8,62/9,25/9,42/10,40/10,61/10,75/11,07/11,41/11,82/12,05/13,80 μ .

Pyrolyse des cis-Bis-N-Oxids (4b). Die Pyrolyse erfolgte wie beim *trans*-Isomeren in einer Lösung von Polyäthylenglykol bei 120–150°. Der Inhalt der Vorlage und der Kühlfalle wurde zwischen Wasser und Pentan verteilt. Die wässrige Schicht verbrauchte 120 mVal (90%) Salzsäure. Aus der organischen Phase konnten 5,30 g (59%) durch Spuren von Azulen tiefblau gefärbtes Öl isoliert werden, das nach längerem Stehen bei –10° erstarrte. Sdp. 110–115°/95 Torr. Nach der Hydrierung zeigte das Produkt die gleiche Zusammensetzung wie das aus dem *trans*-Isomeren erhaltene Gemisch.

trans-Cyclodecadien-(3,8)-1,6-bis-trimethylammoniumjodid (4c). Eine Lösung von 15,0 g (67,5 mMol) *trans*-Dimethylamin **4a** in 100 ml Methanol wurde bei 0° mit 15 ml (240 mMol) Methyljodid versetzt. Nach zweitägigem Stehen bei 22° reagierte die Lösung neutral, und es hatten sich 33,5 g (98%) *Methojodid* in Form von farblosen Kristallen abgeschieden. Smp. >300°. Das Salz enthält etwas mehr als ein Mol Kristallwasser, das erst nach energischem Trocknen ab-

gegeben wurde. – Das aus wässriger Lösung ausgefällte *Dipikrat* kristallisierte in gelben, prismatischen Kristallen, Smp. 230° nach dreimaligem Umlösen aus Wasser.

$C_{28}H_{36}O_{14}N_8$ (708,63) Ber. C 47,46 H 5,12 N 15,82% Gef. C 47,58 H 5,27 N 16,05%

cis-Cyclodecadien-(3,8)-7,6-bis-trimethylammoniumjodid (4c). 15,0 g (67,5 mMol) *cis*-Dimethylamin **4a** wurden in 100 ml Methanol gelöst und bei 0° mit 15 ml (240 mMol) Methyljodid versetzt. Diese Lösung wurde 48 Std. bei 22° stehengelassen. Dabei fielen 31,5 g (92%) *Methojodid* als farblose Kristalle aus. Smp. >300°. – Eine Probe wurde in Wasser gelöst und mit Pikrinsäure als *Dipikrat* ausgefällt. Nach dreimaligem Umlösen aus Wasser kristallisierte das Salz in feinen gelben Nadeln vom Smp. 308–310° (Zers.).

$C_{28}H_{36}O_{14}N_8$ (708,63) Ber. C 47,45 H 5,12 N 15,81% Gef. C 47,48 H 5,06 N 15,98%

Pyrolyse der quaternären trans-Ammoniumbase (4c). Die Pyrolyse erfolgte in einem 250 ml Schlift-Rundkolben, der einen CLAISEN-Destillationsaufsatz trug. Die Vorlage wurde auf 0° und die Kühlfalle auf –20° gekühlt. – Das aus 15 g des Dimethylamins **4a** entstandene *trans*-Methojodid wurde in 250 ml destilliertem Wasser gelöst und während 8 Std. bei Zimmertemperatur mit frisch gefälltem Silberoxid (aus 45 g Silbernitrat) gerührt. Das Gemisch wurde filtriert, das braun-gelbe Filtrat im Vakuum bei 30° auf 40 ml eingengt und der sirupartige Rückstand mit 30 ml Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 600) versetzt. Bei 11 Torr und einer Ölbadtemperatur von 110° erfolgte eine starke Gasentwicklung, und im wässrigen Destillat begann sich farbloses Öl abzuscheiden. Innert zwei Stunden wurde das Ölbad langsam auf 140° aufgeheizt. Nach dieser Zeit war die Pyrolyse beendet. Das Destillat in Vorlage und Kältefalle wurde zwischen Wasser und Pentan verteilt. Die organische Schicht wurde mit 2N Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sie ergab nach Abdampfen des Lösungsmittels 6,60 g (74%) farbloses, überriechendes Öl, Sdp. 110–112°/88 Torr; $n_D^{21} = 1,5220$. Das ein Gemisch darstellende Rohprodukt konnte durch Gas-Chromatographie nicht in die Komponenten zerlegt werden.

Hydrierung des Pyrolyseproduktes. 2,764 g farbloses Pyrolyseprodukt wurden bei 17°/736 Torr in 30 ml Feinsprit mit 100 mg Platin hydriert. Nach 5 Std. betrug die Wasserstoffaufnahme 1338 ml (2,61 Moläquivalente, berechnet auf $C_{10}H_{12}$). Die Lösung wurde vom Katalyt abgesehen und zwischen Wasser und Pentan verteilt. Aus der organischen Schicht wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels fast quantitativ farbloses, nach Decalin riechendes Öl gewonnen. Auf gaschromatographischem Wege erfolgte die Auftrennung in drei Fraktionen.

Die Fraktion A bestand aus *n*-Butylcyclohexan (4%), das durch sein IR.-Spektrum identifiziert wurde.

Die Fraktion B (30%) bestand aus einem Gemisch. Ihr IR.-Spektrum war identisch mit demjenigen eines Gemisches von *n*-Butylbenzol und *trans*-Decalin im Verhältnis 3:7.

Die dritte Fraktion C (59%) enthielt reines *cis*-Decalin, das durch Vergleich seines IR.-Spektrums mit demjenigen von authentischem Material identifiziert wurde.

Pyrolyse der quaternären cis-Ammoniumbase (4c). Beim Einengen der wässrigen Lösung der aus 15 g *cis*-Dimethylamin **4a** erhaltenen quaternären Ammoniumbase im Vakuum bei 40° wurden in der Vorlage und in der Kühlfalle Spuren von tiefblauen, quadratischen Kristallen festgestellt. Das farbige Produkt wurde in Pentan aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels als tiefblaues Öl erhalten, das zu schönen Rhomben erstarrte. Smp. unscharf 40–95°. Durch Aufnahme des UV.-Spektrums und Vergleich mit publizierten Daten [11] wurde nachgewiesen, dass das Gemisch zu etwa 80% aus Azulen bestand (Ausbeute <1%). Der sirupöse Rückstand wurde mit 30 ml Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 600) versetzt und wie das *trans*-Isomere bei 110–130° während zwei Stunden pyrolysiert. Aus dem Destillat wurden 6,20 g (70%) blassblaues Öl erhalten. – Nach der Hydrierung zeigte das Gemisch die gleiche Zusammensetzung wie das aus dem *trans*-Isomeren erhaltene Produkt.

SUMMARY

Degradation of the N-oxides and quaternary salts of the *cis* and *trans* forms of 1,6-bis-dimethylamino-cyclodeca-3,8-dienes (**4b**) and (**4c**), respectively, afforded mixtures of hydrocarbons $C_{10}H_{12}$, separable by gas chromatography after hydrogenation. In both cases a mixture of decalins, *n*-butylcyclohexane, *n*-butylbenzene, cyclodecane and an unidentified tricyclic hydrocarbon $C_{10}H_{16}$ were obtained. How-

ever, COPE elimination yielded mainly *trans*-decalin (66%), HOFMANN elimination mainly the *cis* isomer (58–74%).

These compounds are assumed to be formed from the primary degradation products cyclodeca-1,3,5,8-tetraene (**6**) and cyclodeca-1,3,6,8-tetraene (**7**), respectively, by valency isomerisation and fragmentation, these reactions being facilitated by relief of strain and by proximity effects.

Institut für organische Chemie,
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. GROB, H. LINK & P. W. SCHIESS, *Helv.* **46**, 483 (1963).
 [2] Vgl. z.B. A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory*, New York 1961, S. 284.
 [3] E. E. VAN TAMELEN & B. PAPPAS, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3296 (1963).
 [4] C. A. GROB & P. W. SCHIESS, *Helv.* **43**, 1546 (1960).
 [5] Vgl. C. A. GROB & P. W. SCHIESS, *Angew. Chem.* **70**, 502 (1958), sowie Diss. P. W. SCHIESS, Basel 1958.
 [6] Vgl. die neuere Übersicht von S. J. RHOADS in «Molecular Rearrangements» von P. DE MAYO, New York 1963, S. 696.
 [7] Vgl. C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London 1953, S. 464.
 [8] D. J. CRAM & J. E. MCCARTY, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5740 (1954).
 [9] C. A. GROB & F. OSTERMAYER, *Helv.* **45**, 1119 (1962); ferner R. CRIEGEE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **68**, 665 (1935).
 [10] A. T. BLOMQUIST & A. GOLDSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 998 (1955).
 [11] E. KLOSTER-JENSEN, E. KOVÁTS, A. ESCHENMOSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **39**, 1051 (1956).

64. Synthese und BECKMANN-Umlagerung von 1-Acetyl-bicyclo[2.2.2]octan-oxim

Bicyclo[2.2.2]octan-Reihe, 8. Mitteilung

von H. P. Fischer und C. A. Grob

(13. I. 64)

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung der BECKMANN-Umlagerung und Fragmentierung von Ketoximen [1]¹⁾ wurde das Oxim des 1-Acetyl-bicyclo[2.2.2]octans (**5**) benötigt. Im folgenden wird über die Synthese dieser noch nicht beschriebenen Verbindung sowie über die Konfigurationsbestimmung derselben auf Grund der BECKMANN-Umlagerung berichtet.

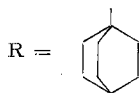
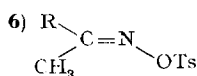
1) RCOOH

2) RCO-O-COOC₂H₅

3) RCONH₂

4) RCN

5) RCOCH₃



7) RNHCOCH₃

8) RNH₂

9) RNHCOOCH₃

10) ROH

11) ROC₂H₅

Als Ausgangsmaterial diente die bekannte Bicyclo[2.2.2]octan-1-carbonsäure (**1**) [2], deren gemischtes Anhydrid **2** mit Äthylhydrogencarbonat durch Ammoniak in das Amid **3** übergeführt wurde. Wasserabspaltung mittels Phosphorpentoxid lieferte das

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 567.