

## 263. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes

79. Mitteilung [1]

### Über die BAMFORD-STEVENSONS-Reaktion des Cyclodecanon-*p*-toluolsulfonylhydrazons in protischem Lösungsmittel

von V. Prelog und S. Smoliński

(7. IX. 66)

In mehreren Mitteilungen dieser Reihe [2–6] konnte durch Markierung mit Deuterium und  $^{14}\text{C}$  gezeigt werden, dass Substitutions- und Eliminationsreaktionen bei mittleren Ringverbindungen oft unter transanularen Wasserstoffverschiebungen verlaufen. Besonders ausgeprägt ist ein solcher nichtklassischer Reaktionsverlauf bei neun- und zehngliedrigen Ringverbindungen, wenn die Reaktionen über Zwischenprodukte verlaufen, die Carboniumion-Charakter besitzen. Das Ausmass, in dem eine Reaktion transanular verläuft, ist nicht nur von der Konstitution und der Ringgrösse, sondern auch stark vom Reaktionstyp (Desaminierung, Solvolyse usw.) und Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur usw.) abhängig. In der Cyclodecan-Reihe wurden die Wasserstoffverschiebungen besonders bei der Desaminierung des Cyclodecylamins [2], bei der Solvolyse und beim spontanen Zerfall des Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates [3] [4], sowie bei der sauren Solvolyse der 1,2-Epoxide [7], also bei Reaktionen in saurem Medium festgestellt und eingehender untersucht.

Da Carboniumionen als Zwischenprodukte bei der Entstehung von Olefinen durch Erhitzen von Cyclodecanon-*p*-toluolsulfonylhydrazonen mit Basen in protischen Lösungsmitteln (die sog. BAMFORD-STEVENSONS-Reaktion) [8–10] postuliert werden, schien es uns interessant, diese Reaktion, bei der sich Carboniumionen in basischem Medium bilden, in der Cyclodecan-Reihe auf transanularen Verlauf zu untersuchen.

FRIEDMAN & SCHECHTER [9] haben Cyclodecanon-*p*-toluolsulfonylhydrazon mit Natrium-methoxid in Diäthylenglykol-diäthyläther, also in einem aprotischen Lösungsmittel bei  $170^\circ$  unter Bedingungen umgesetzt, die für die Entstehung von Carbenen günstig sind, und dabei, neben 14% *cis*- und 6% *trans*-Cyclodecen, 18% *cis*-Dekalin und 62% Bicyclo[5,3,0]decan, also hauptsächlich Produkte der transanularen Cyclisierung, erhalten.

Unsere Vorversuche zeigten, dass das Cyclodecanon-*p*-toluolsulfonylhydrazon mit einer Lösung von Natrium in Äthylenglykol, einem protischen Lösungsmittel, bei  $170^\circ$  neben mehreren gas-chromatographisch nachgewiesenen, aber nicht näher untersuchten Nebenprodukten, als Hauptprodukt ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Cyclodecen in einem Verhältnis von 4 bis 5 zu 1 gibt.

Um festzustellen, ob die Olefinbildung unter Wasserstoffverschiebungen stattfindet, bereiteten wir nach dem früher beschriebenen Verfahren [2] [3] ein mit  $^{14}\text{C}$  markiertes Cyclodecanon, dessen *p*-Toluolsulfonylhydrazon mit einer Lösung von Natrium in Äthylenglykol auf  $170^\circ$  erhitzt wurde.

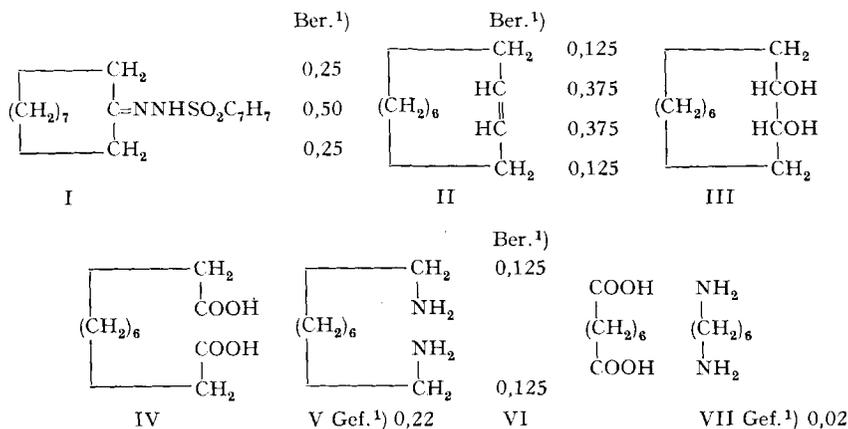
Die Cyclodecene im rohen Reaktionsprodukt wurden mit Osmium(VIII)-oxid in die entsprechenden 1,2-Diole übergeführt, von denen das *cis*-Stereoisomere in reiner

Form isoliert werden konnte. Dieses wurde nach dem früher ausgearbeiteten Schema [2-5] über die Zwischenprodukte IV-VI zum 1,6-Diaminohexan (VII) abgebaut. Das letztere sollte, wenn die Reaktion klassisch – ohne Wasserstoffverschiebungen – verlaufen würde, nicht mehr radioaktiv sein. Tatsächlich wurden darin nur etwa 2% der Eduktradioaktivität gefunden, während im gleichen Abbauprodukt des *cis*-Cyclodecens aus der Desaminierung des Cyclodecylamins 17% [2], in demjenigen aus der Solvolyse des Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates 31,5% [3a, b] und aus der spontanen Zersetzung desselben Eduktes sogar 66% [3b] der Eduktradioaktivität nachgewiesen worden sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich das Hauptprodukt der BAMFORD-STEVENSON-Reaktion in protischen Lösungsmitteln, das *cis*-Cyclodecen, *praktisch ohne Wasserstoffverschiebungen* bildet. Im produktbestimmenden Schritt verläuft die Elimination allem Anschein nach rascher als die Hydridverschiebungen, was auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit der BAMFORD-STEVENSON-Reaktion nicht ohne weiteres vorausgesagt werden konnte.

Die Analysen und die Radioaktivitätsbestimmungen verdanken wir unserem Isotopenlaboratorium (Leitung PD Dr. P. JORDAN).

Einer von uns (S. S.) dankt der ROCKEFELLER FOUNDATION, New York, für ein Stipendium, das ihm die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichte.



### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>

*Cyclodecanon*-[1,2,10-<sup>14</sup>C]-*p*-toluolsulfonylhydrazon (I). 4,5 g Cyclodecanon-[1,2,10-<sup>14</sup>C], das nach der früher veröffentlichten Vorschrift [2] [3] ausgehend vom 1,8-Dibromoctan und Kaliumcyanid-[<sup>14</sup>C] über Sebacin säure-[1,10-<sup>14</sup>C] hergestellt wurde, kochte man 1 Std. unter Rückfluss in abs. Alkohol mit 5,44 g *p*-Toluolsulfonylhydrazin. Nach dem Erkalten kristallisierten 9,0 g Hydrazon I aus. Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, Smp. 143° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S    Ber. C 63,33    H 8,13    N 8,69    S 9,94%  
 Gef. „ 63,46    „ 8,77    „ 8,71    „ 9,98%

*cis*-Cyclodecandiol-1,2 (III). 9,0 g Hydrazon I wurden in 180 ml Äthylenglykol gelöst, mit einer Lösung von 0,9 g Natrium in 60 ml Äthylenglykol versetzt und 1½ Std. im Ölbad auf

<sup>1)</sup> Relative Radioaktivität.

<sup>2)</sup> Was die methodischen Einzelheiten der Synthese, des Abbaus und der Analyse von markierten Verbindungen betrifft, verweisen wir auf die früheren Mitteilungen [2-4].

165–170° erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man das Reaktionsgemisch mit 500 ml Wasser und schüttelte mehrmals mit Pentan aus. Die Auszüge wurden mit Wasser gewaschen mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Eindampfrückstand (2,9 g) enthielt nach gaschromatographischer Analyse unter mehreren anderen Produkten etwa 50% *cis*- und 10% *trans*-Cyclodecen<sup>3)</sup>. Er wurde mit 2,0 g Osmium(VIII)-oxid und einigen Tropfen Pyridin in abs. Äther 2 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das Reaktionsgemisch schüttelte man darauf mit 600 ml Methylenchlorid und einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxid und 15 g Mannit in 300 ml Wasser. Die mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschene Methylenchlorid-Äther-Schicht hinterliess beim Eindampfen einen teilweise kristallinen Rückstand. Durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum und mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Benzol wurden daraus 70 mg radioaktives *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 140° erhalten, das man für die Abbaueversuche mit 0,873 g inaktivem, reinem *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) verdünnte.

Die experimentellen Einzelheiten des Abbaus von *cis*-Cyclodecandiol-(1,2) zum 1,6-Diaminohexan wurden in früheren Abhandlungen [2–4] eingehend beschrieben. Die Ergebnisse des Abbaus sind in der Tabelle zusammengefasst.

*Ergebnisse des Abbaus*

Verbindung	Smp. °	Formel	Ber. C; H%	Gef. C; H%	$i \cdot s^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1}$
Sebacinsäure (IV)	133	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	59,38; 8,95	59,55; 9,05	2379
1,8-Di-(benzoyl-amino)-octan (V)	173	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	74,96; 8,01	74,66; 8,05	528
Korksäure (VI)	140	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	55,16; 8,10	55,47; 8,14	267
1,6-Di-(benzoyl-amino)-hexan (VII)	159	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	74,04; 7,46	73,96; 7,46	29

SUMMARY

The formation of *cis*-cyclodecene from cyclodecanone-*p*-toluenesulfonylhydrazone by the BAMFORD-STEVENs reaction in a protic solvent was followed by <sup>14</sup>C labelling. It was found that no appreciable amount of hydride shifts takes place.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 78. Mitt.: H. H. WESTEN, *Helv.* 47, 575 (1964).
- [2] V. PRELOG, H. J. URECH, A. A. BOTHNER-BY & J. WÜRSCH, *Helv.* 38, 1095 (1955).
- [3] a) H. J. URECH & V. PRELOG, *Helv.* 40, 477 (1957); b) V. PRELOG, W. KÜNG & T. TOMLJE-NOVIĆ, *Helv.* 45, 1352 (1962).
- [4] V. PRELOG & S. BORČIĆ, *Helv.* 41, 199 (1958).
- [5] V. PRELOG & W. KÜNG, *Helv.* 39, 1394 (1956).
- [6] V. PRELOG, H. H. KÄGI & E. H. WHITE, *Helv.* 45, 1658 (1962). – Zusammenfassende Darstellungen: a) V. PRELOG, *Angew. Chem.* 70, 145 (1958); b) J. SICHER in P. B. D. DE LA MARE & W. KLYNE, «Progress in Stereochemistry», Vol. 3, Butterworths, London 1962, S. 202; c) V. PRELOG & J. G. TRAYNHAM in P. DE MAYO, «Molecular Rearrangements», Interscience, New York, London 1963, S. 593; d) A. C. COPE, M. M. MARTIN & M. A. MCKERVEY, *Quart. Rev.* 20, 119 (1966).
- [7] V. PRELOG & K. SCHENKER, *Helv.* 35, 2044 (1952).

<sup>3)</sup> Das genaue Verhältnis der Stereoisomeren ist von den Einzelheiten der Ausführung abhängig.

- [8] W. R. BAMFORD & T. S. STEVENS, J. chem. Soc. 4735 (1952); J. POWELL & M. C. WHITING, Tetrahedron 7, 305 (1959); 12, 163 (1961).
- [9] L. FRIEDMAN & H. SCHECHTER, J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959); 82, 1002 (1960); 83, 3159 (1961); 87, 659, 661, 935 (1965).
- [10] C. H. DE PUY & D. H. FROEMSDORF, J. Amer. chem. Soc. 82, 634 (1960); L. CAGLIOTI, P. GRASELLI & A. SELVA, Gaz. chim. ital. 94, 537 (1964); A. P. KRAPCHO & J. DIAMANTI, Chemistry & Ind. 847 (1965); W. KIRMSE, B. G. VON BÜLOW & H. SCHEPP, Lieb. Ann. Chem. 697, 41 (1966); K. B. WIBERG & J. M. LAVANISH, J. Amer. chem. Soc. 88, 365 (1966); J. W. WILT, C. A. SCHNEIDER, H. F. DABEK JR., J. F. KRAEMER & W. J. WAGNER, J. org. Chemistry 31, 1543 (1966).

## 264. Zur Reaktion von Reaktivfarbstoffen mit Cellulose

### IV. Enzymatische Hydrolyse reaktiv gefärbter Cellulose<sup>1)</sup> [1]

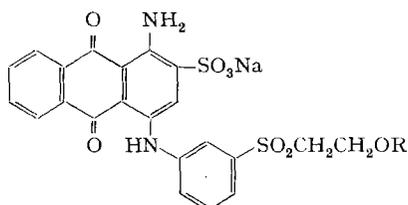
13. Mitteilung über textilchemische Untersuchungen [2]

von P. Hagen<sup>2)</sup>, E. T. Reese und O. A. Stamm

(25. VIII. 66)

1. *Einleitung.* In einer früheren Mitteilung [3] haben wir über den säurehydrolytischen Abbau von reaktiv gefärbter Cellulose berichtet. Wir haben nun Cellulose, die mit dem gleichen Reaktivfarbstoff gefärbt war, auch enzymatisch abgebaut. Diese enzymatische Hydrolyse ist nicht nur im Hinblick auf die ursprüngliche Fragestellung [3], sondern auch vom Standpunkt der Enzymaktivität gegenüber solchen gefärbten Substraten interessant. Das Verhalten reaktiv gefärbter Cellulose gegenüber Enzymen wurde schon verschiedentlich qualitativ geprüft [4] [5], die Konstitution der Abbauprodukte aber noch nie untersucht.

2. *Resultate.* Als Substrat diente diesmal Cellulosepulver, das nach WALSETH [6] mit Phosphorsäure gequollen, getrocknet und auf eine Partikelgröße von  $\leq 0,5$  mm gemahlen wurde. Dieses Produkt vom durchschnittlichen Polymerisationsgrad 518 wurde viermal mit je 10% Remazolbrillantblau R (I) angefärbt, wobei nicht reaktiv



I: R = SO<sub>3</sub>Na  
 II: R = H  
 III: R = C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>

gebundener Farbstoff jedesmal erschöpfend mit kochendem Wasser extrahiert wurde. So erhielt man ein blaues Pulver mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad von 0,025.

Dieses Substrat wurde einerseits mit dem Kulturfiltrat von *Streptomyces sp.* QM B 814<sup>3)</sup>, andererseits mit dem von *Trichoderma viride* QM 6a<sup>3)</sup> behandelt. Nach ent-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation P. Hagen, ETH, Zürich 1964.

<sup>2)</sup> Jetzige Adresse: SANDOZ AG, Basel.

<sup>3)</sup> Quartermaster Culture Collection, Natick, Mass., USA.