

## 190. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes

80. Mitteilung [1]

## 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan und seine Derivate

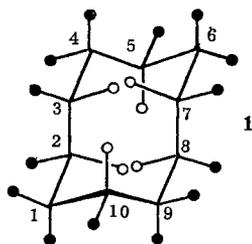
von C. Cordes, V. Prelog, E. Troxler und H. H. Westen

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(4. IX. 68)

*Summary.* 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecane and various of its derivatives have been synthesized. The influence of geminal methyl groups on the properties of cyclodecane derivatives, especially on their n. m. r. spectra, has been investigated.

Verschiedene Cyclodecan-Derivate mit einem oder mehreren Substituenten besitzen, wie durch RÖNTGEN-Analyse gezeigt werden konnte [2], die gleiche Konformation des Ringgerüsts **1**, die auch bei Berechnungen mit Hilfe von semiempirischen Potentialenergiefunktionen einem Minimum der Spannungsenergie entspricht [3]. Auf Grund von Modellbetrachtungen kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass sich die sechs (mit leeren Kreisen bezeichneten) intraanularen Wasserstoffatome in dieser Konformation nicht durch grössere Substituenten ersetzen lassen, ohne dass das Ringgerüst in energetisch ungünstigem Sinne geändert würde. Man kann deshalb postulieren, dass solche Substituenten, wenn möglich, extraanulare Lagen (mit vollen Kreisen bezeichnet) einnehmen. Dadurch werden sowohl die Beweglichkeit des Ringgerüsts als auch die Zahl der Konformeren bei vielen Cyclodecan-Derivaten ver-



mindert und eine Konformationsanalyse vereinfacht [4]. So lassen sich z. B. von den zehn Ringgliedern des Cyclodecans in der Konformation **1** nur die vier zueinander 1,4,6,9-ständigen mit geminalen Substituenten besetzen. Man kann deshalb die Konformation **1** durch geminale Substituenten in diesen Stellungen stabilisieren und die Konsequenzen einer solchen Stabilisierung untersuchen<sup>1)</sup>. Einen Vorstoss in dieser Richtung unternahmen SICHER *et al.* [9], welche das 1,1,4,4-Tetramethyl-cyclodecan und seine Derivate hergestellt und

<sup>1)</sup> Man kann auf Grund solcher Überlegungen erwarten, dass Cyclodecan-Derivate mit geminalen Substituenten in den Stellungen 2,3,5,7,8,10 eine von **1** verschiedene, gespanntere Ringkonformation besitzen. Dies wurde in schönster Weise von SICHER *et al.* [5] experimentell bestätigt. Sie haben das 1,1,5,5-Tetramethyl-cyclodecan bereitet und gezeigt, dass es eine um 2,3 kcal/Mol höhere Verbrennungsenthalpie besitzt als das isomere 1,1,4,4-Tetramethyl-cyclodecan. Durch eine röntgenographische Untersuchung konnten DUNITZ & ESER [6] dann zeigen, dass das Cyclodecan-Gerüst in der 1,1,5,5-Tetramethyl-cyclodecan-carbonsäure-(8) Konformation besitzt, die von **1** verschieden sind und nach semiempirischen Berechnungen [7] eine um 2,1 bzw. 3,1 kcal/Mol höhere Enthalpie besitzen sollen. Es sei noch hervorgehoben, dass auch die Einführung von trigonalen Ringgliedern, wie in Cyclodecenen, zu anderen Konformationen des 10-Ringes führen kann; vgl. dazu [8]. Man darf deshalb die Konformation **1** nicht bei allen Cyclodecan-Derivaten postulieren und, ebensowenig wie die Sesselform des Cyclohexans, überall als Grundlage der Konformationsanalyse benutzen.

den Einfluss der Konformationsstabilisierung durch geminale Methylgruppen bei diesen Verbindungen untersucht haben.

Wir haben analoge Untersuchungen in der 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan-Reihe durchgeführt<sup>2)</sup>. Als Ausgangsmaterial für unsere Synthesen diente der 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**8**), der auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt wurde. Wir gingen in beiden Fällen vom 2-Methyl-2-chlor-butin-(3) (**2**) aus, das aus dem käuflichen 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) nach HENNION *et al.* [11] zugänglich ist. Daraus bereitete man nach BEHRENS *et al.* [12] mit Natrium-malonester den 2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (**3**), aus dem durch Verseifung mit Natronlauge und Decarboxylierung der freien Dicarbonsäure **4** die 2,2-Dimethyl-butin-(3)-carbonsäure-(1) (**5**) erhalten wurde. Die Monocarbonsäure lieferte nach Veresterung mit Diazomethan (oder in grösseren Ansätzen mit Aceton-dimethyl-acetal) den Methylester **6**, der mit Kupfer (II)-acetat und Pyridin [13] in den 2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**7**) übergeführt wurde. Dieser gab durch katalytische Hydrierung mit Rhodium den gewünschten 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**8**).

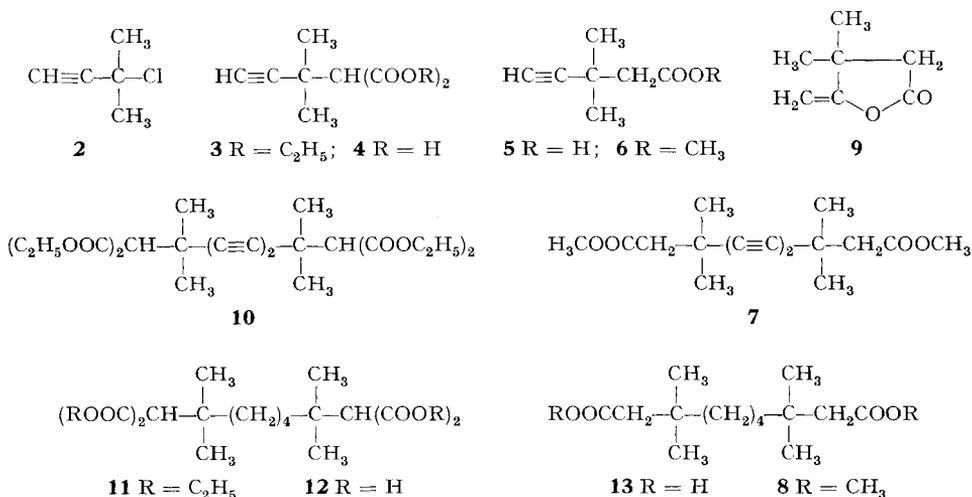
Der geschilderte Weg hat den Nachteil, dass bei der Decarboxylierung der Dicarbonsäure **4** als Nebenprodukt das  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -methylen- $\gamma$ -butyrolacton (**9**) entsteht, das vor allem bei Verwendung der rohen Dicarbonsäure zum Hauptprodukt wird. Es schien uns deshalb angebracht, besonders für die Herstellung von grösseren Mengen, einen sichereren Weg auszuarbeiten, bei dem die erwähnte Nebenreaktion ausgeschlossen wäre. Zu diesem Zweck wurde der Dicarbonsäure-diäthylester **3** mit Kupfer (II)-acetat und Pyridin zum 2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-tetracarbonsäure-(1,1,8,8)-tetraäthylester (**10**) oxydiert und dieser mit Rhodium zum gesättigten Tetraäthylester **11** katalytisch hydriert. Die alkalische Verseifung des letzteren ergab die gesättigte Tetracarbonsäure **12**, und deren Decarboxylierung die freie Dicarbonsäure **13**, welche mit Methanol und Schwefelsäure verestert wurde.

Der 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**8**) liess sich durch Acyloinkondensation mit 53% Ausbeute in das kristalline 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**) überführen, aus dem alle anderen hier beschriebenen 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan-Derivate bereitet wurden.

So liess sich daraus das 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan (**15**) selbst durch Reduktion mit *amalgamierter* Zinkwolle, Salzsäure und Eisessig erhalten. Die katalytische Hydrierung von **14** mit Platinoxid-Katalysator in Methanol lieferte praktisch ausschliesslich ein Diol vom Smp. 108–109°, das, wie später eindeutig gezeigt werden konnte, die *trans*-Konfiguration **16** besitzt.

Der sterische Verlauf dieser Reduktion ist bemerkenswert, denn das nicht substituierte 2-Hydroxy-cyclodecanon-(1) gibt bei der Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Feinsprit überwiegend das *cis*-Diol, und mit RANEY-Nickel in Feinsprit entsteht ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Diol im Verhältnis 2:1 [14]. Folgende plausible Überlegung erklärt die bevorzugte Bildung des *trans*-Diols **16** aus **14**: Geht man von der Konformation **1** des Ringgerüstes aus, so ergeben sich für das Acyloin **14** hauptsächlich zwei Konformere **26** und **27**. Das Konformere **26** sollte energetisch zwar bevorzugt sein, weil es zwei intraannulare H,H-Wechselwirkungen weniger aufweist als **27**; bei ihm ist aber eine Anlagerung an die Carbonyl-Doppelbindung ungünstig, denn unabhängig davon, von welcher Seite sie stattfindet, würde sie zu einem Übergangszustand mit starken intra-

<sup>2)</sup> BLOMQUIST & MILLER [10] haben vor kurzem über ähnliche Untersuchungen in der ringhomologen 1,1,5,5-Tetramethyl-cyclononan-Reihe berichtet.



annularen Wechselwirkungen führen. Ausgehend von **27** ist die Anlagerung von der a-Seite durch eine der geminalen Methylgruppen in 1,3-Stellung sterisch gehindert, wodurch die zum *trans*-Diol führende Anlagerung von der b-Seite bevorzugt ist.

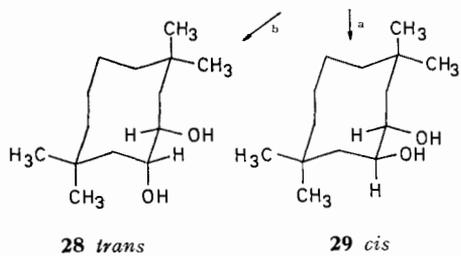
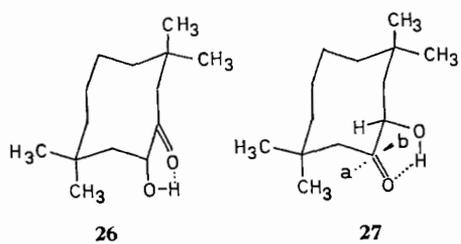
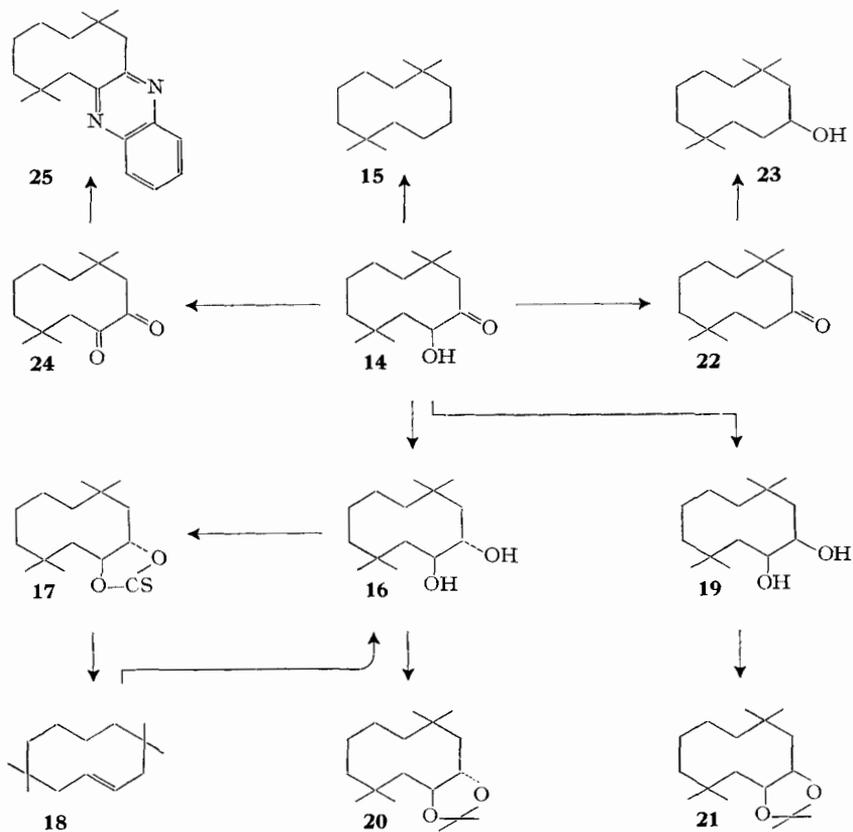
Die Reduktion des Acyloins **14** mit Natriumborhydrid in Isopropylalkohol lieferte als Hauptprodukt ebenfalls das *trans*-Diol **16**. Aus den Mutterlaugen eines grösseren Ansatzes konnte dabei in kleinen Mengen (etwa 1%) ein zweites Diol vom Smp. 163° isoliert werden, das demnach die *cis*-Konfiguration **19** besitzt.

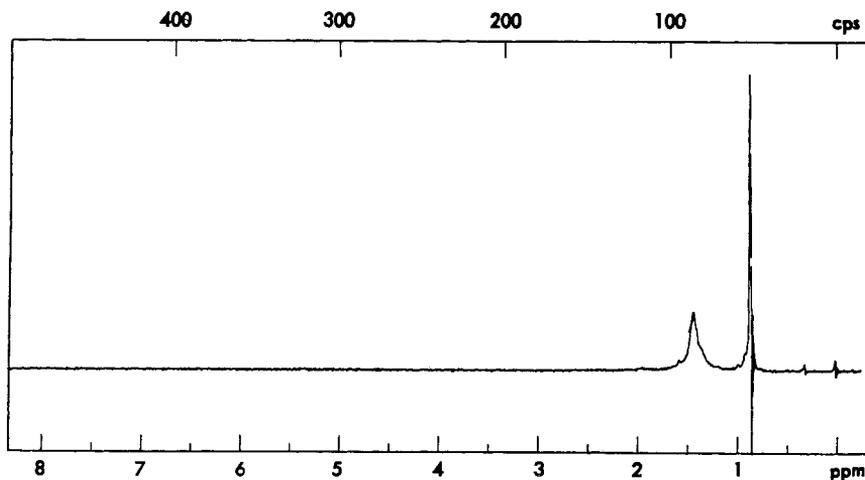
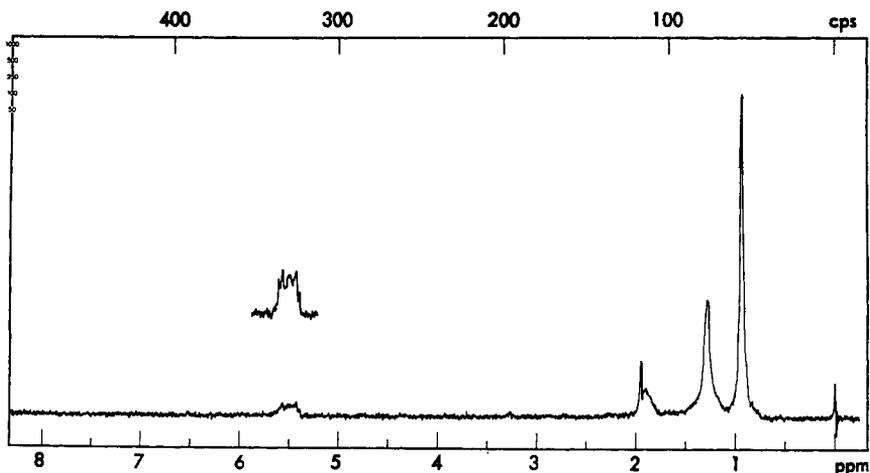
Aus dem *trans*-Diol **16** wurde nach COREY & WINTER [15] der cyclische Thiokohlensäureester **17** bereitet und aus diesem mit Trimethylphosphit das 4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen (**18**), für dessen Konfiguration die starken Banden bei 980 und 990  $\text{cm}^{-1}$  im IR.-Absorptionsspektrum sprechen. Die Oxydation des letzteren mit Osmium (VIII)-oxid lieferte das ursprüngliche Diol zurück, wodurch bestätigt werden konnte, dass die *syn*-Elimination einheitlich verlief und das Diol vom Smp. 108–109° die *trans*-Konfiguration hat.

Eine eindeutige Bestimmung der Konfiguration der beiden Diole und somit auch des Cycloolefins gelang auf Grund der NMR.-Spektren der aus den Diolen erhältlichen cyclischen Aceton-Acetale. Im Acetal **20** mit *trans*-Konfiguration liefern die beiden äquivalenten Methylene des Acetal-Ringes ein einziges Singulett,  $\delta$  1,30, während den diastereotopen Methylgruppen im *cis*-Acetal **21** zwei verschiedene Singulette,  $\delta$  1,24 und 1,34, entsprechen.

Durch Reduktion des Acyloins **14** mit reiner Zinkwolle, Salzsäure und Eisessig wurde das 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**22**) erhalten, dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (**23**) führt. Die letztgenannte Verbindung diente als Ausgangsmaterial für die in der nachstehenden Mitteilung beschriebenen Untersuchungen.

Durch Oxydation mit Kupfer (II)-acetat entsteht aus dem Acyloin **14** in guter Ausbeute das 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecandion-(1,2) (**24**), welches mit *o*-Diaminobenzol ein Chinoxalin-Derivat **25** liefert.



Fig. 1. NMR. 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan (**15**)Fig. 2. NMR. 4,4,9,9-Tetramethyl-trans-cyclodecen (**18**)

Interessant sind die NMR.-Spektren der hergestellten Verbindungen, da sie Auskunft über die Beweglichkeit des Ringgerüsts liefern.

Das NMR.-Spektrum des 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecans (**15**) (Fig. 1) zeigt nur ein scharfes Singulett  $\delta$  0,88 (4  $CH_3$ ) und ein breites Singulett,  $\delta$  1,43, (8  $CH_2$ ). In Konformation **1** gibt es 12 Protonen in zwei zueinander diastereotopen Paaren von Methylgruppen, also zwei verschiedenartige Klassen von je 6 Protonen, und 16 Protonen in acht paarweise enantiotopen Methylengruppen, also acht Paare verschiedenartiger Protonen. Bei Zimmertemperatur kommt jedoch diese konformationsbedingte Verschiedenartigkeit nicht zum Vorschein. Das NMR.-Spektrum entspricht der Symmetrie der Konstitution **15** mit beweglichem Ringgerüst.

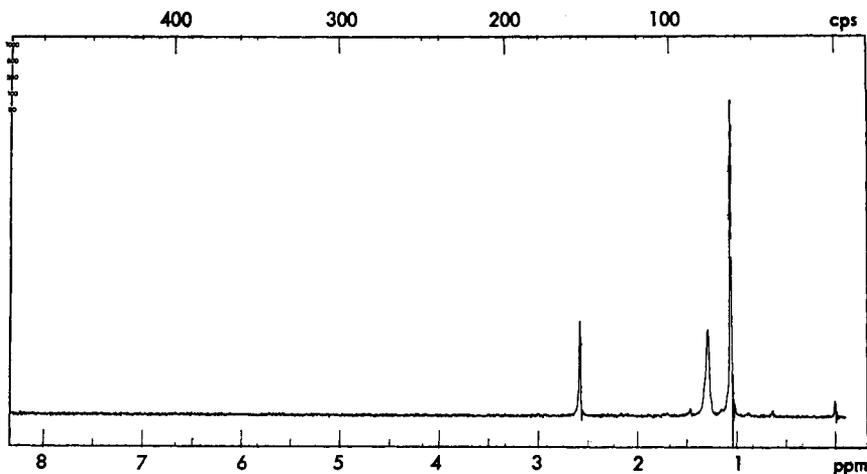


Fig. 3. NMR, 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecandion-(1,2) (**24**)

Das NMR.-Spektrum des 4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecens (**18**) (Fig. 2) ist ebenfalls sehr wenig strukturiert und weist neben dem scharfen Singulett  $\delta$  0,94 (4  $\text{CH}_3$ ) ein etwas breiteres Singulett  $\delta$  1,28 (4  $\text{CH}_2$ ), ein Multipllett  $\delta$  1,90 (2  $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$ ) und das Multipllett der zwei olefinischen Protonen  $\delta$  5,50 auf.

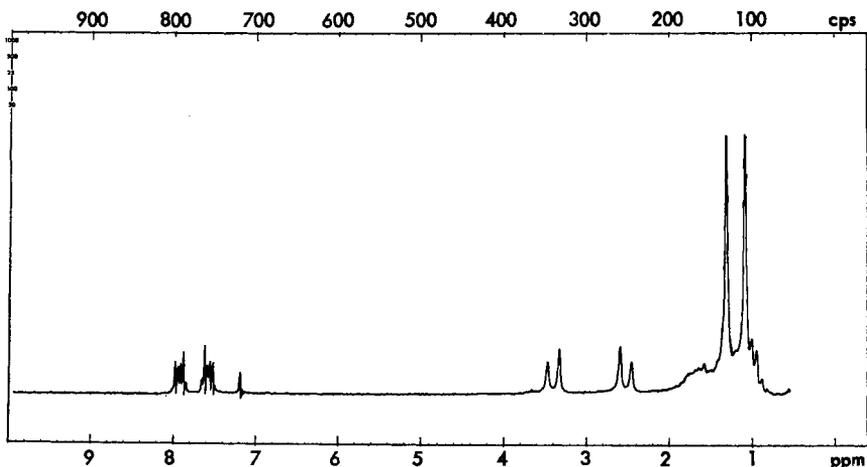


Fig. 4. NMR, (100 MHz) 6,7,8,9,10,11,12,13-Octahydro-7,7,12,12-tetramethyl-cyclodeca[b]chin-oxalin (**25**)

Sehr wenig strukturiert ist auch das Spektrum des 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecandions-(1,2) (**24**) (Fig. 3), in dem neben dem scharfen Singulett  $\delta$  1,04 nur noch zwei weitere Singulette  $\delta$  1,30 (4  $\text{CH}_2$ ) und  $\delta$  2,60 (2  $\text{CH}_2\text{CO}$ ) zu finden sind. Die zwei trigonalen Ringglieder in **18** und **24** erhöhen offenbar die Beweglichkeit des Ringgerüsts. Diese Beweglichkeit kann jedoch durch Angliederung eines weiteren Ringes

wie im Chinoxalin-Derivat **25** stark vermindert sein. Im NMR.-Spektrum dieser letztgenannten Verbindung (Fig. 4) findet man im Gegensatz zum Spektrum des Dions **24** zwei den Methylgruppen entsprechende Singulette  $\delta$  1,08 ( $2 CH_3$ ) und 1,30 ( $2 CH_3$ ), die einem breiten Signal der acht Methylen-Protonen ( $4 CH_2$ ) überlagert sind. Neben diesen Signalen und einem Multipllett der vier aromatischen Protonen liegt ein wohlausgebildetes *AB*-System der vier weiteren Methylen-Protonen,  $\delta$  2,52 und 3,40 ( $J \sim$

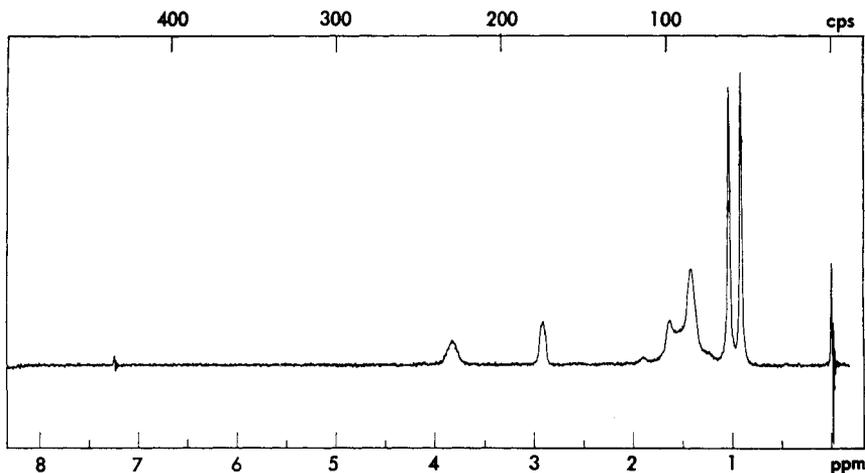


Fig. 5. NMR. 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-trans-diol-(1,2) (**16**)

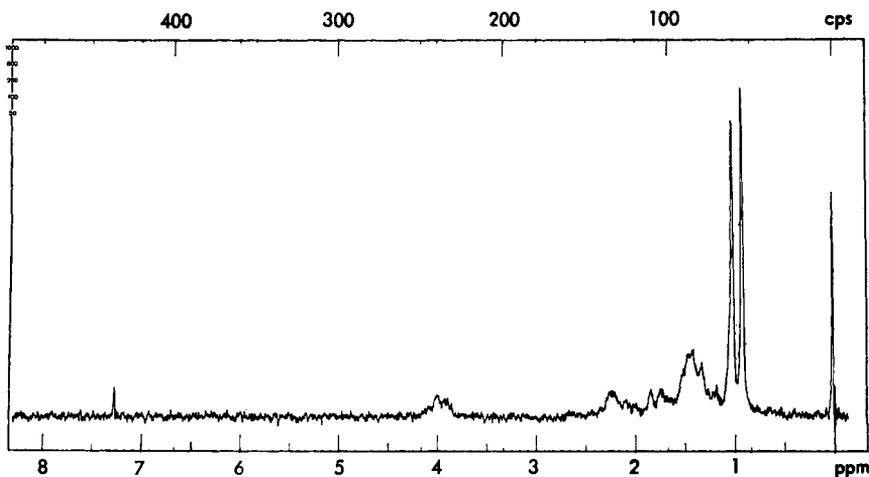


Fig. 6. NMR. 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-cis-diol-(1,2) (**19**)

14 cps), vor. Die Multiplizität der Signale ist demnach grösser als man aus der Symmetrie der Konstitution erwarten würde, was auf ein bei Raumtemperatur stabiles Konformer hinweist.

Die NMR.-Spektren der Diole **16** und **19** (Fig. 5 und 6) und ihrer bicyclischen Derivate **17** (Fig. 7), **20** und **21**, deren Konstitution entweder eine zweizählige Drehachse

oder eine Symmetrieebene aufweist, zeigen dagegen keine Signale, die eindeutig auf eine starre Konformation hinweisen würden; die Multiplizität der Methyl- (zwei gleich hohe Singulette entsprechend je  $2 CH_3$ ), Methylen- und Methin-Protonen spiegelt bei Zimmertemperatur die Konstitutionssymmetrie wider.

Das gleiche ist über die NMR.-Spektren des 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanons-(1) (**22**) (Fig. 8) und -cyclodecanols-(1) (**23**) (Fig. 9) zu sagen. Die zwei gleich hohen

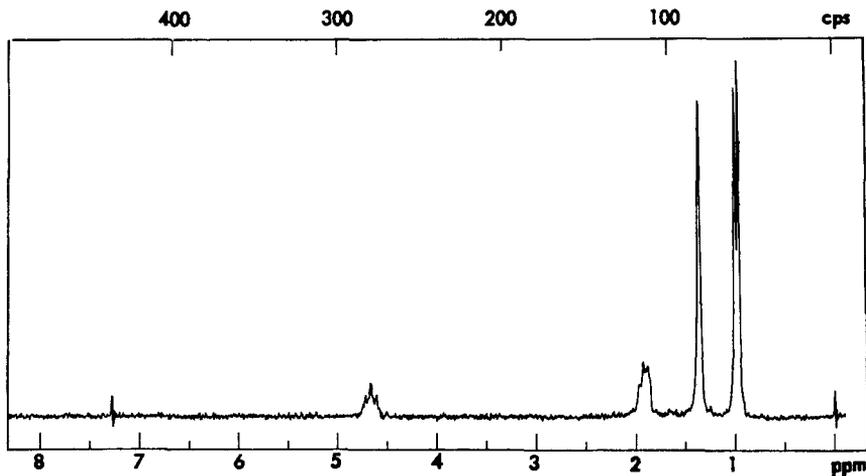


Fig. 7. NMR. 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-trans-diol-(1,2)-thiokohlensäureester (**17**)

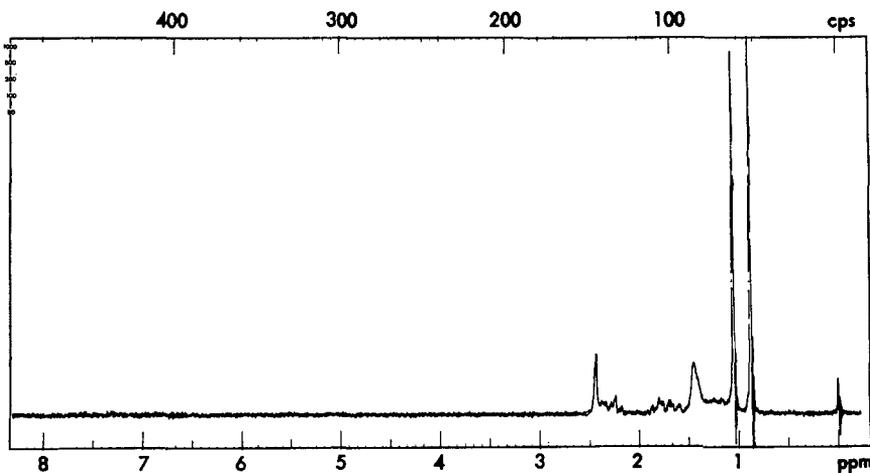


Fig. 8. NMR. 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**22**)

Singulette der Methyl-Protonen im Spektrum der ersterwähnten Verbindung sind auf die verschiedene Entfernung der Methylgruppen vom Carbonyl, und die zwei ungleichen Singulette der Methyl-Protonen,  $\delta$  0,90 ( $1 CH_3$ ) und 0,97 ( $3 CH_3$ ), in der letzteren sind auf die konstitutionsbedingte Verschiedenheit der Lagen der Methylgruppen gegenüber dem Hydroxyl zurückzuführen.

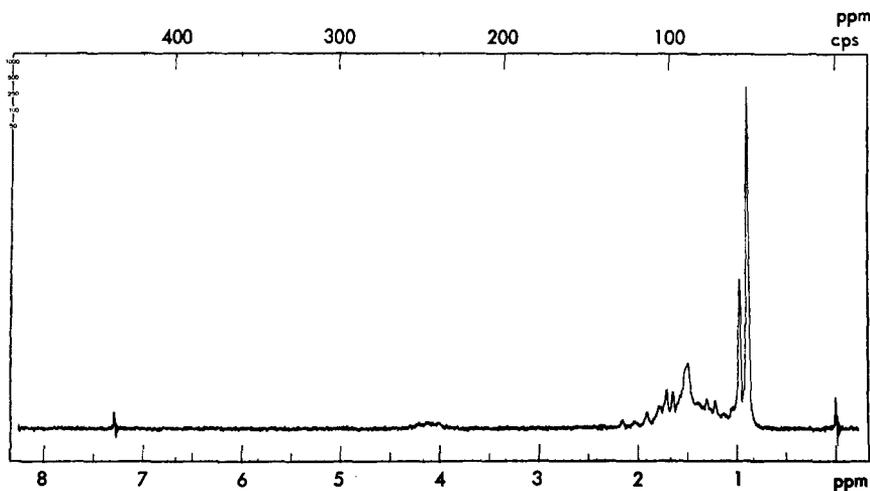


Fig. 9. NMR. 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (23)

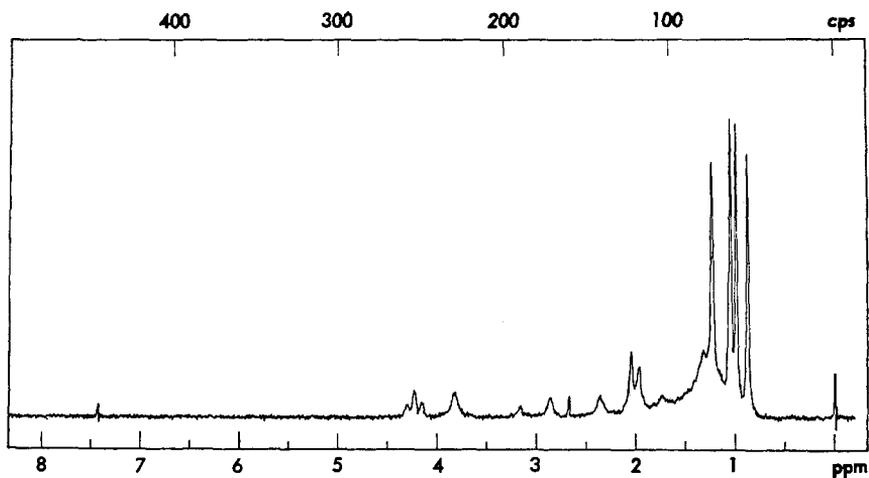


Fig. 10. NMR. 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (14)

Im NMR.-Spektrum des 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanons-(1) (14) (Fig. 10) gibt es vier den Methyl-Protonen entsprechende Signale. Daneben ist besonders ein *AB*-System erwähnenswert, das dem Paar von Methylen-Protonen zugeordnet werden kann, welches der Carbonylgruppe benachbart ist. Die Multiplizität der Signale weist besonders beim Vergleich mit derjenigen der Spektren der entsprechenden monofunktionellen Derivate darauf hin, dass das Acyloin schon bei Zimmertemperatur eine starre Konformation besitzt, welche wahrscheinlich auf eine starke Wasserstoffbrücke zwischen Hydroxyl und Carbonyl zurückzuführen ist.

Diese vorläufigen Ergebnisse berechtigen zu der Hoffnung, dass man durch eine eingehendere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der NMR.-Spektren eine

wichtige Auskunft über die Stabilität der Konformeren des 1,1,6,6-Tetramethylcyclodecans und seiner Derivate erhalten wird. Voruntersuchungen in dieser Richtung zeigten, dass das *AB*-System im Spektrum der Verbindung **25** bei erhöhter Temperatur in ein Singulett übergeht, während das Singulett der Methylen-Protonen im Spektrum des Cyclans **15** bei  $-50^\circ$  in Multiplette aufgespalten wird. Wir werden über die Untersuchungen auf diesem Gebiet später ausführlich berichten.

### Experimenteller Teil

Die Smp. sind nicht korrigiert; als Sdp. im Hochvakuum ist die Badtemperatur angegeben. Von den NMR.-Spektrern wurden dasjenige der Verbindung **25** mit einem VARIAN-HA-100-Spektrometer, alle anderen mit einem VARIAN-A-60-Spektrometer aufgenommen. Die  $pK_{MCS}^*$ -Werte sind in 80-proz. wässrigem Methylcellosolve bestimmt.

*2-Methyl-2-chlor-butin-(3) (2)*. Aus 84 g 2-Methyl-butin-(3)-ol-(2) (FLUKA purum, Sdp. 99 bis  $105^\circ/730$  Torr) wurden nach [11] 58 g (57% d.Th.) 2-Methyl-2-chlor-butin-(3) (farblose Flüssigkeit, Sdp.  $35^\circ/175$  Torr, Sdp.  $73-75^\circ/730$  Torr) erhalten<sup>3)</sup>. NMR.-Spektrum (in  $CCl_4$ ):  $\delta$  1,85 (s, 6 H), 2,47 (s, 1 H).

*2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (3)*. 51 g (0,5 Mol) 2-Methyl-2-chlor-butin-(3) (**2**) wurden nach [12] mit 0,5 Mol Natrium-malonsäure-diäthylester umgesetzt. Nach zweimaliger Destillation bei 12 Torr erhielt man 50,5 g (45%) gas-chromatographisch reinen 2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester, Sdp.  $112^\circ/12$  Torr. NMR.-Spektrum (in  $CCl_4$ ):  $\delta$  1,28 (t,  $J = 7$ , 6 H), 1,44 (s, 6 H), 2,03 (s, 1 H), 3,35 (s, 1 H), 4,16 (q,  $J = 7$ , 4 H).

*2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1) (4)*. 42 g (0,19 Mol) Diäthylester **3** wurden in einer Lösung von 60 ml Äthylalkohol und 80 ml 6N Natronlauge bei  $60^\circ$  verseift. Das Dinatriumsalz der Dicarbonsäure **4** kristallisierte nach kurzem Stehen aus. Es wurden 200 ml heisses Wasser zugefügt und der Alkohol im Rotationsverdampfer abgedampft. Die abgekühlte Lösung wurde dreimal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, bei  $0^\circ$  tropfenweise mit 6N Salzsäure auf pH 1 eingestellt und anschliessend bis zur beginnenden Salzausscheidung eingedampft. Die klare Lösung schüttelte man in der Kälte viermal mit je 400 ml Essigester aus. Die Extrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und schliesslich eingedampft. Den kristallinen Rückstand (40 g) löste man in einem Gemisch von Äther und Pentan (1:4) und filtrierte die siedende heisse Lösung unter Zusatz von Aktivkohle über eine kurze Celite-Säule. Die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle wurden noch dreimal aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. Ausbeute: 26 g (82%) farblose 2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1) (**4**), Smp.  $115-116^\circ$ . NMR.-Spektrum (in Deuteropyridin):  $\delta$  1,92 (s, 6 H), 3,05 (s, 1 H), 4,17 (s, 1 H). Zur Analyse wurde noch zweimal umkristallisiert.

$C_8H_{10}O_4$  Ber. C 56,46 H 5,92% Gef. C 56,35 H 6,09%

*2,2-Dimethyl-butin-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (6)*. 12 g dreimal umkristallisierte Dicarbonsäure **4** wurden unter Zusatz von 1 ml abs. Pyridin auf  $140-150^\circ$  (Ölbad) erhitzt. Nach 35 Min. hatte die Kohlendioxid-Entwicklung aufgehört. Der flüssige, leicht gelbliche, auf  $0^\circ$  abgekühlte Rückstand wurde in 200–300 ml Äther gelöst und mit einer 2-proz. ätherischen, frisch hergestellten Diazomethanlösung bis zur dauernden Gelbfärbung versetzt. Der Äther wurde abgedampft und der Rückstand mit einer VIGREUX-Kolonne bei 100 Torr destilliert. Bei  $98-105^\circ$  destillierten 5,2 g (53%) des flüssigen 2,2-Dimethyl-butin-(3)-carbonsäure-(1)-methylesters, Sdp.  $44^\circ/12$  Torr. NMR.-Spektrum (in  $CCl_4$ ):  $\delta$  1,34 (s, 6 H), 2,01 (s, 1 H), 2,40 (s, 2 H), 3,64 (s, 3 H).

Bei grösseren Ansätzen veresterte man vorteilhaft die durch Decarboxylierung von **4** entstandene rohe Säure **5** mit Aceton-dimethylacetal [16]. In eine Lösung von 25,2 g (0,2 Mol) des rohen Decarboxylierungsproduktes und 0,3 g *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml abs. Methanol wurden während 1 Std. 30 g (0,29 Mol) Aceton-dimethylacetal bei  $45^\circ$  eingetropt. Die farblose Lösung wurde nach 3 Std. Rühren unter Verwendung einer VIGREUX-Kolonne destilliert, wobei man 12,8 g (46%) des 2,2-Dimethyl-butin-(3)-carbonsäure-(1)-methylesters (**6**), Sdp.  $110^\circ/100$  Torr, erhielt.

<sup>3)</sup> Es ist nicht ratsam, die bei der Herstellung auftretende wässrige Phase mit einem org. Lösungsmittel zu extrahieren, da die Sdp.-Differenz der meisten gebräuchlichen Extraktionsmittel mit dem Produkt **2** zu klein ist, Äther überdies damit ein azeotropes Gemisch bildet.

$\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -metylen- $\gamma$ -butyrolacton (**9**). Bei der Decarboxylierung von roher, nicht umkristallisierter 2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1) (**4**) entstand das Cyclisierungsprodukt **9**, Sdp. 65°/12 Torr (HICKMAN-Kolben), in Ausbeuten, die je nach Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials und Erhitzungsart zwischen 20% und 95% d. Th. schwankten. Das IR.- und das NMR.-Spektrum waren identisch mit denjenigen eines von SCHEFFOLD [17] auf einem anderen Wege erhaltenen, authentischen Präparates.

2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**7**). In der Reibschale bereitete, tiefblaue Suspension von 10 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat in 70 ml wasserfreiem, frisch destilliertem Pyridin wurde unter gutem Rühren zu 1,5 g 2,2-Dimethyl-butin-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (**6**) gegeben und 18 Std. auf 45° erwärmt. Das Pyridin wurde darauf im Rotationsverdampfer im Vakuum weitgehend abgedampft und der tiefblaue Rückstand sehr vorsichtig bei -15° mit ca. 4N Salzsäure unter intensivem Rühren zersetzt, bis eine klare grüne Lösung entstand. Diese wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit 30 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen. Der farblose ölige Rückstand, welcher nach Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten organischen Phase zurückblieb, wurde in abs. Äther aufgenommen, mit Aktivkohle versetzt und die Lösung siedend über eine kurze Celite-Säule filtriert. Nach Erkalten kristallisierten 1,47 g (98%) 2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**7**) in Plättchen. Zur Analyse wurde eine Probe an Kieselgel chromatographiert. Die Benzol-Eluate wurden anschliessend noch zweimal aus Äther umkristallisiert: Smp. 46°. UV.-Spektrum (in Feinsprit): 270 nm ( $\log \epsilon$ : 2,31) Schulter, 260 (2,45), 253 (2,65), 248 (2,55), 239 (2,70), 228 (2,71), 216 nm ( $\log \epsilon$ : 2,73) Schulter. NMR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  1,36 (s, 12 H), 2,42 (s, 4 H), 3,67 (s, 6 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$  Ber. C 69,04 H 7,97% Gef. C 69,17 H 7,78%

2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-dicarbonsäure-(1,8). 0,83 g (3 mMol) Dimethylester **7** wurden mit 10 ml 6N Kalilauge und 30 ml Äthylalkohol 5 Std. bei 80° verseift. Das Reaktionsgemisch wurde in der Kälte mit 6N Salzsäure auf pH 1 angesäuert, worauf die 2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-dicarbonsäure-(1,8) in farblosen, voluminösen Flocken ausfiel. Diese wurden abfiltriert und vom anhaftenden Wasser durch azeotrope Destillation mit abs. Benzol befreit. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/*n*-Heptan (3:7) wurden farblose Schuppen mit Smp. 175–176° erhalten. Elektrometrische Mikrotitration:  $\text{p}K_{\text{MCS}}^*$  1:6,60;  $\text{p}K_{\text{MCS}}^*$  2:7,60. Äqu.-Gew.: Ber. 125, Gef. 129. – UV.-Spektrum (in Feinsprit): 254 nm ( $\log \epsilon$ : 2,45), 240 (2,63), 228 (2,65), 217 nm ( $\log \epsilon$ : 2,63) Schulter. NMR.-Spektrum (in Deuteropyridin):  $\delta$  1,43 (s, 12 H), 2,65 (s, 4 H).

2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**8**) aus **7**. 0,57 g Dimethylester **7** wurden in 10 ml abs. Methanol unter Zusatz von 60 mg Rhodium-Katalysator (5% Rh auf Aktivkohle) bei 25° hydriert. Nach 1 Std. war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wurde über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgedampft. Den farblosen, öligen Rückstand (0,57 g) chromatographierte man an Kieselgel, wobei der reine Dimethylester **8** mit Chloroform eluiert werden konnte. Man erhielt 0,52 g (90%) gas-chromatographisch reinen 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester als farbloses Öl, Sdp. 165°/12 Torr. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal bei 12 Torr destilliert. NMR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  0,97 (s, 12 H), 1,26 (s, 8 H), 2,11 (s, 4 H), 3,60 (s, 6 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. C 67,09 H 10,56% Gef. C 66,93 H 10,61%

2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-tetracarbonsäure-(1,1,8,8)-tetraäthylester (**10**). 8,0 g 2,2-Dimethyl-butin-(3)-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (**3**) wurden unter starkem Rühren in eine Suspension aus 20 g Kupfer(II)-acetat-monohydrat in 200 ml trockenem Pyridin getropft. Das Gemisch wurde 72 Std. auf 45–50° erwärmt, worauf man die Hauptmenge des Pyridins im Rotationsverdampfer bei 12 Torr und 80° entfernte. Den zurückgebliebenen tiefblauen Kristallbrei versetzte man bei 0° mit 600 ml 4N Salzsäure, wobei sich eine intensiv grüne Lösung bildete. Diese wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser, 0,5N Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (7,4 g), ein dunkelrotes viscoses Öl, wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit einem Gemisch von Benzol/Essigester (1:1) eluierte man 5,71 g (73%) des farblosen, öligen 2,2,7,7-Tetramethyl-octadiin-(3,5)-tetracarbonsäure-(1,1,8,8)-tetraäthylesters (**10**). Dieser wurde im Hochvakuum destilliert: Sdp. 180–185°/0,1 Torr. Zur Analyse wurde nochmals an Kieselgel chromatographiert und anschliessend im Hochvakuum bei 180° destilliert. UV.-Spek-

trum (in Feinsprit): 271 nm ( $\log \epsilon$ : 2,34) Schulter, 260 (2,51), 253 (2,68), 248 (2,59), 242 (2,75), 228 nm ( $\log \epsilon$ : 2,86) Schulter. NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,30 (*t*,  $J = 7, 12$  H), 1,47 (*s*, 12 H), 3,47 (*s*, 2 H), 4,27 (*q*,  $J = 7, 8$  H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_8$  Ber. C 63,98 H 7,61% Gef. C 64,10 H 7,55%

2,2,7,7-Tetramethyl-octan-tetracarbonsäure-(1,1,8,8)-tetraäthylester (**11**). 4,0 g Tetraäthylester **10** wurden in 500 ml Eisessig mit 200 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator bei 25° hydriert. Nach 6 Std. war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Der Katalysator wurde über Celite abfiltriert und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Den öligen Rückstand chromatographierte man an Kieselgel. Benzol/Essigester (4:1) eluierte 3,90 g (96%) farblosen, öligen 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-tetracarbonsäure-(1,1,8,8)-tetraäthylester (**11**). Die Verbindung wurde im Hochvakuum bei 170° und 0,1 Torr destilliert. NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,10 (*s*, 12 H), ca. 1,0–1,5 (*m*, 8 H), 1,27 (*t*,  $J = 7, 12$  H), 3,33 (*s*, 2 H), 4,19 (*q*,  $J = 7, 8$  H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_8$  Ber. C 62,85 H 9,23% Gef. C 63,00 H 9,27%

2,2,7,7-Tetramethyl-octan-tetracarbonsäure-(1,1,8,8) (**12**). 15,0 g Tetraäthylester **11** wurden durch Kochen unter Rückfluss während 12 Std. mit 500 ml 50-proz. methanolischer Kalilauge verseift. Das Reaktionsgemisch wurde mit 6N Salzsäure auf pH 1 eingestellt und die Lösung auf ein Fünftel eingedampft. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Essigester heiss extrahiert und das Filtrat ebenfalls mit Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Extrakte hinterliessen beim Eindampfen einen kristallinen, hellbraunen Rückstand, der zweimal aus Aceton umkristallisiert wurde: Ausbeute 10 g (88%) Tetracarbonsäure **12** mit Smp. 160° (Decarboxylierung). NMR.-Spektrum (in  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  1,1 (*s*, 12 H), 1,37 (breites Signal, 8 H), 3,40 (*s*, 2 H).

2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8) (**13**). 5,0 g Tetracarbonsäure **12** wurden 3 Std. in 10 ml wasserfreiem Pyridin unter Rückfluss erhitzt. Das Pyridin wurde abgedampft und das Reaktionsgemisch kurze Zeit auf 150° erhitzt. Durch Umkristallisieren aus abs. Aceton erhielt man 3,5 g (94%) plättchenförmige Kristalle mit Smp. 121°. Zur Analyse wurde aus dem gleichen Lösungsmittel noch zweimal umkristallisiert und dreimal bei 140°/0,1 Torr sublimiert. Elektrometrische Mikrotitration:  $pK_{\text{MCS}}^*$  1:7,24;  $pK_{\text{MCS}}^*$  2:8,28. Äqu.-Gew.: Ber. 129, Gef. 129. – NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1,04 (*s*, 12 H), 1,32 (*s*, 8 H), 2,26 (*s*, 4 H), 11,9 (*s*, 2 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$  Ber. C 65,08 H 10,14% Gef. C 65,33 H 10,16%

2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**8**) aus **13**. Zu 5,0 g Dicarbonsäure **13** in 200 ml abs. Methanol wurden langsam 5 ml reine konz. Schwefelsäure bei 0° unter intensivem Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Std. unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, unter Rühren in Eiswasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser, 0,5N Kaliumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschenen, mit Natriumsulfat getrockneten Extrakte hinterliessen beim Eindampfen einen öligen Rückstand, den man durch azeotrope Destillation mit abs. Benzol vom restlichen Wasser befreite. Nach Destillation im HICKMAN-Kolben erhielt man 3,9 g (71%) Dimethylester **8** mit Sdp. 165–167°/13 Torr. Zur Analyse wurde an Kieselgel chromatographiert und die Chloroform-Eluate im HICKMAN-Kolben zweimal destilliert. Das IR- und das NMR.-Spektrum dieses Produktes waren identisch mit denjenigen der durch Hydrieren von **7** erhaltenen Verbindung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$  Ber. C 67,09 H 10,56% Gef. C 67,13 H 10,44%

2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**). Die Apparatur bestand aus einem konischen 1,5-l-Vierhalskolben, versehen mit Vibro-Mischer, Einspritzvorrichtung, Stickstoffeinleitungsrohr und Rückflusskühler.

Von 600 ml wasserfreiem Xylol wurden im Stickstoffstrom 50 ml abdestilliert, bei 130° 7,3 g (0,31 g-Atom) Natrium, das über Phosphorpentoxid ca. 1 Std. im Exsikkator aufbewahrt worden war, zugegeben, mit dem Vibro-Mischer pulverisiert und während 14 Std. 20 g (0,07 Mol) 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-dicarbonsäure-(1,8)-dimethylester (**8**) eingespritzt. Die auf –15° gekühlte Reaktionsmischung wurde mit 7,5 ml Methanol tropfenweise versetzt und während 3 Std. 32 ml 45-proz. Schwefelsäure eingespritzt. Das ausgefallene Natriumsulfat wurde abfiltriert und das Filtrat mit 0,2N Natriumcarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die mit Sikkon getrocknete Xylol-Lösung wurde unter Stickstoff unter Verwendung einer kurzen

VIGREUX-Kolonne eingedampft und der Rückstand bei 160°–170°/12 Torr destilliert, wobei 7,4 g (47%) leicht gelbliches, festes Acyloin **14** erhalten wurden. Zur Analyse wurde dreimal bei 100° und 0,1 Torr sublimiert, wobei sich geringe Mengen des gelben Dions **24** abtrennen liessen. Das Acyloin sublimierte zu farblosen Rosetten mit Smp. 80°. Im IR.-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) sieht man nur eine OH-Bande bei 3470 cm<sup>-1</sup>, die im Bereich von 0,33 bis 10% von der Konzentration unabhängig ist, und die Carbonyl-Bande bei 1700 cm<sup>-1</sup>. NMR.-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Fig. 10.

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 74,28 H 11,58% Gef. C 74,24 H 11,56%

*1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan (15)*. 1,0 g 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**) wurde mit 6 ml Eisessig, 5 ml konz. Salzsäure und 8 g *amalgamierter* Zinkwolle während 4 Tagen unter Rückfluss erhitzt, wobei man alle 6–10 Std. 2 ml konz. Salzsäure zugab. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherextrakte mit Wasser, 1N Natronlauge, Wasser, 1N Salzsäure und schliesslich mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an basischem Aluminiumoxid (Akt. I) chromatographiert und die Hexan-Eluate im HICKMAN-Kolben bei 45 Torr destilliert: Sdp. 148–149°. Das so erhaltene 1,1,6,6-Tetramethyl-cyclodecan wog 0,73 g (84% d. Th.) und kristallisierte nach kurzem Stehen. Zur Analyse wurde bei 20 Torr und 130° zweimal destilliert. Eine durch Zonenschmelzen<sup>4)</sup> gereinigte Probe hatte Smp. 50°. NMR.-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>): Fig. 1.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> Ber. C 86,46 H 13,54% Gef. C 86,24 H 13,63%

*4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-trans-diol-(1,2) (16)*. 2,0 g 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**) wurden in 50 ml 5-proz. wässrigem Methanol mit 200 mg Platinoxid bei 5 atü Wasserstoffdruck und 20° 14 Std. hydriert. Die auf 50–60° erwärmte Reaktionslösung wurde filtriert und eingeeengt, wobei 1,6 g (80%) des farblosen, kristallinen *trans*-Diols **16** auskristallisierten. Dünnschichtchromatogramme mit *drei* Fließmitteln: *n*-Dibutyläther, Benzol/Essigester (1:1) und Chloroform ergaben nur *einen* Fleck, der einen kleineren Rf-Wert als das Acyloin **14** hatte. Zur Analyse wurde dreimal aus abs. Methanol umkristallisiert: Smp. 108–109°. Das IR.-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) weist im Bereich der OH-Schwingung bei einer Konzentration von 0,05% und 10 mm Schichtdicke nur zwei Banden etwa gleicher Intensität bei 3630 und 3570 cm<sup>-1</sup> auf, die bei einer Konzentration von 0,5% und 1 mm Schichtdicke kaum verändert sind, aber von einer zusätzlichen schwachen, breiten Bande bei 3420 cm<sup>-1</sup> begleitet werden; bei einer Konzentration von 5% und 0,1 mm Schichtdicke sind die beiden erstgenannten Banden nur noch ganz schwach und es überwiegt eine breite starke Bande bei 3400 cm<sup>-1</sup>. NMR.-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Fig. 5.

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,54 H 12,20%

*4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-trans-diol-(1,2)-thiokohlensäureester (17)*. 0,70 g (3,1 mMol) *trans*-Diol **16** und 0,70 g (3,9 mMol) N,N'-Thiocarbonyl-diimidazol [19] wurden in 500 ml Toluol 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die Hauptmenge des Toluols wurde abgedampft und der gelbe Rückstand an Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) chromatographiert. Die Methylenchlorid-Eluate gaben 0,79 g (95%) schwach gelben, öligen Thiokohlensäureester, welcher nach einiger Zeit kristallisierte. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus abs. Methanol erhielt man farblose Kristalle mit Smp. 122°. NMR.-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Fig. 7.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S Ber. C 66,63 H 9,69 S 11,80% Gef. C 66,68 H 9,67 S 11,56%

*4,4,9,9-Tetramethyl-trans-cyclodecen-(1) (18)*. 0,70 g (2,6 mMol) Thiokohlensäureester (**17**) wurde 48 Std. unter Stickstoff mit 30 ml Trimethylphosphit unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Trimethylphosphit hydrolysierte man mit 300 ml 20-proz. Natronlauge bei 90° während ca. 2 Std. Die alkalische Lösung wurde in einem KUTSCHER-STEUEDEL-Extraktor mit Pentan extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter Verwendung einer VIGREUX-Kolonne eingedampft. Der leicht gelbe Rückstand wurde in einem HICKMAN-Kolben bei 15 Torr destilliert und die Hauptfraktion, Sdp. 92–93°, an einer gekühlten Aluminiumoxid-Säule (neutral, Akt. III) chromatographiert. Die Pentan-Eluate gaben 0,43 g (85%) farbloses, öliges 4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1) (**18**). Zur Analyse wurde dreimal über Natrium destilliert. Im IR.-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) gibt es zwei Banden bei 980 und 990 cm<sup>-1</sup>, aber keine bei 700 cm<sup>-1</sup>. Ein Gas-Chromatogramm (Kapillarkolonne, Apiezon L bei 130°) zeigte,

<sup>4)</sup> Wir danken Herrn Prof. T. REICHSTEIN herzlich für die freundliche Überlassung seiner zum Zonenschmelzen kleiner Proben konstruierten Apparatur, die in [18] beschrieben ist.

dass die Hauptkomponente 96% ausmachte; danach wurde eine weitere Substanz eluiert. NMR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): Fig. 2.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}$  Ber. C 86,51 H 13,49% Gef. C 86,24 H 13,70%

*Oxydation von 4,4,9,9-Tetramethyl-trans-cyclodecen-(1) (18) mit Osmium(VIII)-oxid.* 25 mg (0,13 mMol) **18** in 10 ml abs. Äther versetzte man mit 55 mg (0,2 mMol) Osmium(VIII)-oxid in 5 ml abs. Äther und einem Tropfen reinem Pyridin, wobei sich die Lösung schwarz färbte. Man liess die Reaktionsmischung über Nacht bei 20° stehen, rührte sie dann mit einem Gemisch von je 10 ml einer 10-proz. Mannit- und einer 10-proz. Natriumhydroxidlösung bei 20° so lange, bis sich die Ätherschicht entfärbte. Nachdem man die Lösung in einem KUTSCHER-STEUEDEL-Apparat 3 Std. extrahiert hatte, wurde der Äther-Extrakt mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der braune, ölige Rückstand kristallisierte aus wenig Methanol und wurde nach zweimaligem Umkristallisieren zweimal bei 0,1 Torr und 100° sublimiert. Die farblosen Kristalle, Smp. 104–105°, gaben mit einem durch Hydrieren des Acyloins **14** erhaltenen 4,4,9,9-Tetramethylcyclodecan-trans-diol-(1,2) (**16**) keine Smp.-Erniedrigung. Die IR.-Spektren (in  $\text{CHCl}_3$ ) waren ebenfalls identisch.

*4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecanon-(1,2) (24).* 1,0 g 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**) wurde in einer Lösung von 1 ml Methanol, 3 ml Wasser, 7 ml Eisessig und 1,6 g Kupfer(II)-acetat während 10 Min. bei 90° erhitzt. Die Reaktionsmischung verdünnte man mit 100 ml 70-proz. Essigsäure und extrahierte mit Methylenchlorid. Die mit Wasser, 0,1N Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen und mit Natriumsulfat getrockneten Extrakte hinterliessen beim Eindampfen 0,95 g (96%) gelb fluoreszierende Plättchen. Zur Analyse wurde dreimal bei 80–90°/0,01 Torr sublimiert: Smp. 61°. Die Carbonylgruppen absorbieren im IR. (in  $\text{CCl}_4$ ) bei 1700  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): Fig. 3.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$  Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,76 H 10,66%

*4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-cis-diol-(1,2) (19).* 4,0 g (17,7 mMol) 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**) wurden in 150 ml Isopropylalkohol (mit 3% Wasser) gelöst, mit 0,170 g (4,5 mMol) Natriumborhydrid versetzt und 3 Tage bei 20° gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der farblose Rückstand bei 0° mit 50 ml Wasser versetzt, mit Methylenchlorid extrahiert, die Extrakte mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schliesslich eingedampft. Den farblosen Rückstand (3,86 g) kristallisierte man dreimal aus abs. Methanol, wodurch man die Hauptmenge (2,60 g) des *trans*-Diols **16** entfernte. Der Rest (1,07 g) wurde an Kieselgel (MERCK, unter 0,08 mm) mit Benzol/Essigester (7:3) chromatographiert. Die Eluate, welche hauptsächlich das langsamere wandernde *cis*-Isomere enthielten (246 mg), chromatographierte man nochmals an Kieselgel mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch. Durch Feinchromatographie gelang es schliesslich, 53 mg (1,3% d. Th.) des reinen *cis*-Diols **19** zu erhalten, welches aus abs. Methanol in Nadeln mit Smp. 163° kristallisierte. Zur Analyse wurde zweimal bei 0,01 Torr und 110° sublimiert. NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ): Fig. 6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$  Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,90 H 12,23%

Analog wie die Reduktion des Acyloins **14** verlief die Reduktion des Dions **24** mit Natriumborhydrid.

*3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanon-(1) (22).* 12,0 g 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**14**) in 37 ml reiner Essigsäure versetzte man unter Kühlen auf 0° mit 20 g reiner Zinkwolfe und 27 ml reiner Salzsäure und erwärmte langsam auf 100°. Im Verlaufe von 3 Std. gab man noch zweimal 25 ml konz. reine Salzsäure zu, worauf das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft wurde. Man erhielt 10,8 g eines gelblichen Öls, welches man an Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) chromatographierte. Durch Eluieren mit *n*-Hexan wurde kristallines 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanon-(1) mit Smp. 57° erhalten, welches zweimal bei 70°/0,05 Torr sublimiert wurde. Die Carbonylgruppe absorbiert im IR. (in  $\text{CHCl}_3$ ) bei 1704  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ): Fig. 8.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  Ber. C 79,93 H 12,46% Gef. C 79,67 H 12,24%

*3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (23).* 105 mg (0,5 mMol) 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanon-(1) (**22**) in 2 ml abs. Äther fügte man zu 23 mg (0,6 mMol) Lithiumaluminiumhydrid in Äther und rührte über Nacht bei 20°. Nach 5 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde die auf –10° gekühlte

Reaktionsmischung mit 5 ml Äther und anschliessend mit 2 ml 2N Schwefelsäure versetzt, mit Wasser, 3-proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Den festen Rückstand sublimierte man zweimal im Hochvakuum bei 70°, wobei man 83 mg (78%) in Rosetten kristallisierendes 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) mit Smp. 92–93° erhielt. Zur Analyse wurde dreimal im Hochvakuum sublimiert. NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ ): Fig. 9.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$  Ber. C 79,18 H 13,29% Gef. C 79,26 H 13,38%

3,3,8,8,12,12-Hexamethyl-11,13-dioxa-trans-bicyclo[8.3.0]tridecan (**20**). 46 mg (0,2 mMol) 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-trans-diol-(1,2) (**16**), 160 mg (1 mMol) wasserfreies Kupfersulfat und 1 ml Aceton wurden in Anlehnung an [20] 70 Std. bei Raumtemperatur in einer in Schräglage rotierenden Ampulle durchmischt. Nach Filtrieren und Eindampfen der Lösung blieben 50 mg (93%) des Acetals **20**, das nach zweimaligem Lösen in Tetrachlorkohlenstoff und Eindampfen im NMR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) ein scharfes Singulett bei  $\delta$  1,30 von den 6 Protonen der Isopropylidengruppe im Ketal-Ring gab. Zur Analyse wurde eine Probe bei 50°/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert: Smp. 33–34°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$  Ber. C 76,06 H 12,02% Gef. C 76,03 H 11,83%

3,3,8,8,12,12-Hexamethyl-11,13-dioxa-cis-bicyclo[8.3.0]tridecan (**21**). Aus 23 mg 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-cis-diol-(1,2) (**19**) wurden auf gleiche Weise wie beim trans-Isomeren **16** 20 mg (75%) des Acetals **21** erhalten, dessen NMR.-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) zwei gleich grosse Singulette bei  $\delta$  1,24 und 1,34 von den Protonen der beiden Methyle der Isopropylidengruppe im Ketal-Ring zeigte. Eine zur Analyse bei 50°/10<sup>-3</sup> Torr sublimierte Probe hatte Smp. 59–59,5°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$  Ber. C 76,06 H 12,02% Gef. C 76,14 H 12,01%

6,7,8,9,10,11,12,13-Octahydro-7,7,12,12-tetramethyl-cyclodeca[b]chinoxalin (**25**). 112 mg (0,5 mMol) 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecandion-(1,2) (**24**) wurden mit 56 mg (0,5 mMol) o-Diaminobenzol in 0,5 ml Eisessig 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 0,8 ml Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; die Reste von Eisessig entfernte man durch Destillation mit Benzol. Das zurückgebliebene, farblose Chinoxalin-Derivat **25** kristallisierte aus abs. Äthylalkohol langsam aus. Nach zweimaligem Umlösen wurden farblose Kristalle mit Smp. 121–122° erhalten. Zur Analyse kristallisierte man noch zweimal aus abs. Äthylalkohol um und sublimierte zweimal im Hochvakuum bei 100°. UV.-Spektrum (in Feinsprit): 325 nm ( $\log \epsilon$ : 4,0), 312 (3,9), 302 (3,7) Schulter, 240 (4,52) Schulter, 239 nm ( $\log \epsilon$ : 4,53). NMR.-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$  bei 100 MHz): Fig. 4.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$  Ber. C 81,03 H 9,52 N 9,45% Gef. C 81,06 H 9,46 N 9,37%

Die Spektren und die  $pK_{\text{MCS}}$ -Werte wurden in unserer Abteilung für Instrumentalanalyse (Leitung Prof. W. SIMON) gemessen. Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 79. Mitt.: V. PRELOG & S. SMOLIŃSKI, *Helv.* **49**, 2275 (1966).
- [2] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960); **44**, 2027 (1961); **49**, 1821 (1966); J. D. DUNITZ & H. P. WEBER, *Helv.* **47**, 951 (1964); W. NOWACKI & M. H. MLADECK, *Chimia* **15**, 531 (1961); *Helv.* **47**, 1280 (1964); J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961); E. HUBER-BUSER, J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Proc. chem. Soc.* **1967**, 463.
- [3] J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 4854 (1964); K. B. WIBERG, *ibid.* **87**, 1070 (1965); M. BIXON & S. LIFSON, *Tetrahedron* **23**, 769 (1967).
- [4] J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* **72**, 896 (1960); V. PRELOG, W. KÜNG & T. TOMLJE-NOVIĆ, *Helv.* **45**, 1352 (1962); V. PRELOG, *Pure appl. Chemistry* **6**, 545 (1963).
- [5] M. BIXON, H. DEKKER, J. D. DUNITZ, H. ESER, S. LIFSON, C. MOSSELMAN, J. SICHER & M. SVOBODA, *Chem. Commun.* **1967**, 360; M. SVOBODA, A. T. YUDIN & J. SICHER, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **32**, 1625 (1967).
- [6] J. D. DUNITZ & H. ESER, *Helv.* **50**, 1565 (1967).
- [7] J. D. DUNITZ, H. ESER, M. BIXON & S. LIFSON, *Helv.* **50**, 1572 (1967).
- [8] G. BINSCH & J. D. ROBERTS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5157 (1965); P. GANIS & J. D. DUNITZ, *Helv.* **50**, 2379 (1967).

- [9] J. SICHER, M. SVOBODA, J. ZÁVADA, R. B. TURNER & P. GOEBEL, *Tetrahedron* **22**, 659 (1966); M. SVOBODA, J. ZÁVADA & J. SICHER, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **32**, 2104 (1967); **33**, 1415 (1968).
- [10] A. T. BLUMQUIST & R. D. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3233 (1968).
- [11] G. F. HENNING, J. J. SHEEHAN & D. E. MALONEY, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3542 (1950).
- [12] O. K. BEHRENS, J. CORSE, D. E. HUFF, R. G. JONES, Q. F. SOPER & C. W. WHITEHEAD, *J. biol. Chemistry* **175**, 771 (1948).
- [13] C. GLASER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **2**, 422 (1869); Übersichtsartikel G. EGLINTON & W. McCRAE in *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 4, Interscience, London-New York 1963, S. 225.
- [14] V. PRELOG, L. FRENKIEL, MARGRIT KOBELT & P. BARMAN, *Helv.* **30**, 1741 (1947); V. PRELOG, K. SCHENKER & H. H. GÜNTARD, *Helv.* **35**, 1598 (1952).
- [15] E. J. COREY & R. A. E. WINTER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2677 (1963).
- [16] N. B. LORETTE & J. H. BROWN, JR., *J. org. Chemistry* **24**, 261 (1959).
- [17] R. SCHEFFOLD, *Diss. Nr. 3356*, ETH Zürich 1963.
- [18] M. S. BHARUCHA, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **45**, 103 (1962).
- [19] H. A. STAAB & G. WALTHER, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 98 (1962).
- [20] C. NIEMANN & CH. D. WAGNER, *J. org. Chemistry* **7**, 227 (1942); A. C. COPE, S. W. FENTON & C. F. SPENCER, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5884 (1952).

## 191. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes

81. Mitteilung [1]

### Acetolyse des 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates

von V. Prelog, E. Troxler und H. H. Westen

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(4. IX. 68)

*Summary.* Acetolysis of 3,3,8,8-tetramethyl-cyclodecyl *p*-toluenesulfonate yields 3,3,8,8-tetramethyl-*trans*-cyclodecene-(1) (6), 4,4,9,9-tetramethyl-*cis*-cyclodecene-(1) (4), and 4,4,9,9-tetramethyl-*trans*-cyclodecene-(1) (5). In each case 12 to 13 per cent of the product involves transannular hydride shifts. The rate constant  $k_{25} = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  is approximately the same as for cyclodecyl *p*-toluenesulfonate. The reaction is discussed in terms of conformational analysis.

Unsere Studien über den Einfluss zweier Paare von geminalen Methylgruppen in 1,6-Stellung auf die Eigenschaften von Verbindungen mit einem 10-gliedrigen Kohlenstoffring haben wir mit der Untersuchung der Acetolyse des 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates fortgesetzt.

Die Kinetik und die Produkte der Acetolyse des nicht substituierten Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates wurden in unserem Laboratorium früher eingehend untersucht [2] [3] [4] [5]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen: 1. die Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat ist bei 50° 539mal rascher als diejenige von Cyclohexyl-*p*-toluolsulfonat; 2. die Reaktion verläuft praktisch ausschliesslich unter Elimination. Durch Markierung des Ausgangsmaterials mit <sup>14</sup>C und D und Abbau der Produkte konnte gezeigt werden, dass das erhaltene Cyclodecen-Gemisch folgende Zusammensetzung besitzt: 61%  $\Delta^{1,2}$ -*trans*, 14%  $\Delta^{1,2}$ -*cis*, 10%  $\Delta^{2,3}$ -*trans*, 6%  $\Delta^{5,6}$ -*trans*, 5,5%  $\Delta^{3,4}$ - +  $\Delta^{4,5}$ - +  $\Delta^{5,6}$ -*cis*, 3%  $\Delta^{4,5}$ -*trans* und 0,5%  $\Delta^{2,3}$ -*cis*. Es ist bemerkenswert, a) dass insgesamt etwa 80% des thermodynamisch weniger stabilen *trans*- und nur 20% des stabileren *cis*-Cyclodecens<sup>1)</sup> gebildet werden und b) dass ein wesentlicher

1) Das Gleichgewichtsgemisch bei 25° soll 97,4% *cis*- und 2,6% *trans*-Cyclodecen enthalten [5].