

- [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. HENNION, 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.

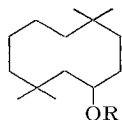
Die Kinetik und die Produkte der Acetolyse des nicht substituierten Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates wurden in unserem Laboratorium früher eingehend untersucht [2] [3] [4] [5]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen: 1. die Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat ist bei 50° 539mal rascher als diejenige von Cyclohexyl-*p*-toluolsulfonat; 2. die Reaktion verläuft praktisch ausschliesslich unter Elimination. Durch Markierung des Ausgangsmaterials mit ¹⁴C 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*-Cyclodecens¹⁾ gebildet werden und b) dass ein wesentlicher

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

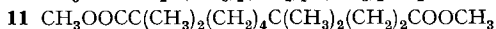
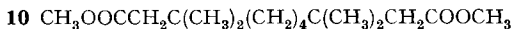
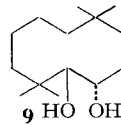
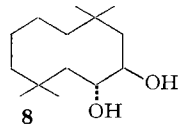
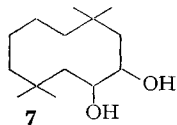
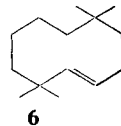
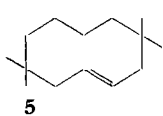
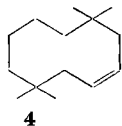
Teil (insgesamt etwa 14,5%) der Produkte nach transannularen 1, 5- bzw. 1, 6-Hydridverschiebungen entsteht.

Ein weiterer wichtiger Beitrag auf diesem Gebiet wurde von SVOBODA, ZÁVADA & SICHER [6] geliefert, welche die Solvolyse der konformationell stabilisierten 4, 4, 7, 7- und 3, 3, 6, 6-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonate und deuterierter Derivate in Lösungsmitteln verschiedener Basizität studierten. Folgende Ergebnisse dieser umfangreichen Studien sollen hier hervorgehoben werden: 1. Die Basizität des Lösungsmittels hat einen nur geringen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. 2. Beide *p*-Toluolsulfonate liefern bei der Solvolyse zwei stereoisomere Paare von konstitutionell isomeren Cycloolefinen, von welchen wieder die *trans*-Stereoisomeren überwiegen (ca. 80–90% *trans*- und 20–10% *cis*-). 3. Es wurden keine Produkte gefunden, die auf transannulare Hydridverschiebungen hinweisen. 4. Auf Grund der kinetischen β -Deuterium-Isotopeneffekte, die aus Produktanalysen folgen, kann geschlossen werden, dass die Elimination des Wasserstoffs in β -*syn*-Lage gegenüber dem *p*-Toluolsulfonyloxy-Rest stattfindet.

Wir gingen von dem in der vorhergehenden Mitteilung [1] beschriebenen 3, 3, 8, 8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (**1**) aus, dessen frisch hergestelltes²⁾ *p*-Toluolsulfonat (**2**) acetyliert wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen zeigten, dass die Geschwindigkeitskonstante der Acetylyse bei 25,0°, $k_{25} = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, gegenüber derjenigen des nicht substituierten Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates ($k_{25} = 4,69 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) [2] durch die beiden geminalen Paare von Methylgruppen in 1, 6-Stellung kaum geändert wird. Ein unter früher gewählten Standard-Bedingungen erhaltenes Produktgemisch hatte folgende Zusammensetzung: 3% 3, 3, 8, 8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (**1**), 3% vermutlich 3, 3, 8, 8-Tetramethyl-cyclodecyl-acetat (**3**), 12% des bekannten



- 1** R = H
2 R = Ts
3 R = Ac



[1] 4, 4, 9, 9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecens-(1) (**5**), 20% des stereoisomeren 4, 4, 9, 9-Tetramethyl-*cis*-cyclodecens-(1) (**4**), 59% des isomeren 3, 3, 8, 8-Tetramethyl-*trans*-cyclodecens-(1) (**6**), und insgesamt 2% von 5 weiteren Kohlenwasserstoffen mit der Masse 194, die nicht weiter untersucht worden sind.

Die bekannten Verbindungen **1** und **5** wurden auf Grund des Smp. bzw. der Spektren erkannt und durch Vergleich mit authentischen Präparaten [1] identifiziert.

²⁾ Wie das nicht substituierte Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat, so erleidet auch sein 3, 3, 8, 8-Tetramethyl-Derivat beim Stehen in festem Zustand eine spontane Zersetzung, welche neben **4** und **5** ein weiteres Cycloolefin, allem Anschein nach das Produkt einer WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung, liefert.

Die Konstitution des bisher nicht beschriebenen 4,4,9,9-Tetramethyl-*cis*-cyclodecens-(1) (**4**) folgt unter anderem aus seinem Massenspektrum (MS.), in welchem neben dem Molekel-Ion $M^+ = 194$ besonders der grosse Anteil des Ions $140 = M^+ - 54$ bemerkenswert ist. Das letztere Ion, das auch beim *trans*-Stereoisomeren beobachtet wird, entsteht anscheinend durch eine Abspaltung von Butadien und weist auf eine symmetrische Lage der Doppelbindung hin. Die *cis*-Konfiguration folgt aus dem IR.-Absorptionsspektrum, in dem man eine starke Bande bei 715 cm^{-1} , dagegen keine Bande in der Gegend von 990 cm^{-1} findet. Im NMR.-Spektrum (Fig. 1) liefern die vier Methylgruppen ein breites Singulett $\delta 0,94$ (12 H), das beim Kühlen in zwei gleich hohe scharfe Singulette, $\delta 0,92$ und $\delta 0,96$, zerfällt³⁾.

Das 3,3,8,8-Tetramethyl-*trans*-cyclodecens-(1) (**6**) liefert ebenfalls ein Molekel-Ion $M^+ = 194$, das Ion $M^+ - 54$ ist dagegen sehr schwach. Zwei starke Banden bei 985 und 993 cm^{-1} im IR. weisen auf die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung hin. Die beiden Signale der 12 Methyl-Protonen im NMR.-Spektrum (Fig. 2) zerfallen beim Kühlen auf -70° in ein Multiplett, das man als eine Überlagerung von zwei Gruppen verschiedener Intensität von je 4 Singulett interpretieren kann³⁾.

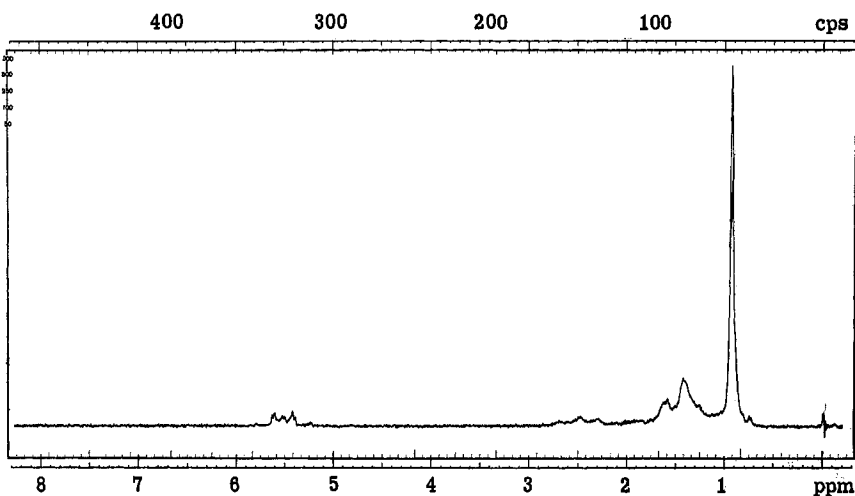


Fig. 1. NMR. 4,4,9,9-Tetramethyl-*cis*-cyclodecens-(1) (**4**)

Bei der Oxydation des Produktgemisches aus der Acetolyse mit Osmium(VIII)-oxid und Chromatographie an Kieselgel konnten drei kristalline Diole $C_{14}H_{28}O_2$ erhalten werden, von denen zwei bekannt waren und sich als 4,4,9,9-Tetramethyl-*cis*-cyclodecandiol-(1,2) (**7**) und dessen *trans*-Stereoisomeres (**8**) durch Vergleich mit authentischen Präparaten [1] identifizieren liessen. Das dritte isomere Diol konnte insbesondere auf Grund seines NMR.-Spektrums als das durch Oxydation von **6** entstandene 3,3,8,8-Tetramethyl-*trans*-cyclodecandiol-(1,2) (**9**) erkannt werden. Die Protonen der 4 Methylgruppen im Diol **9** geben im NMR.-Spektrum 3 Singulette, $\delta 0,85$ (3 H), $0,90$ (6 H) und $1,04$ (3 H), und es treten zwei verschiedene Signale der

³⁾ Wir werden über Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der NMR.-Spektren dieser Verbindungsreihe in einem anderen Zusammenhang ausführlich berichten.

Methinprotonen auf. Diese Ergebnisse bestätigen, dass der Hauptteil des Acetolyseproduktes aus den drei Tetramethyl-cyclodecenen **4**, **5** und **6** besteht.

Um das Ausmass der transannularen Hydridverschiebungen zu bestimmen, war es notwendig, das Ausgangsmaterial für die Acetolyse mit Isotopen zu markieren. Durch Reduktion des 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanons-(1) [1] mit Lithiumaluminiumdeuterid wurde das 1-²H-3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) bereitet, dessen *p*-Toluolsulfonat bei der Acetolyse das gleiche Produktgemisch wie das nicht deuterierte lieferte.

Zu Vergleichszwecken hat man das 1-²H-4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1) aus dem 1-²H-4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecandiol-(1,2) nach dem Verfahren von COREY & WINTER [7] (s. auch [1]) hergestellt. Letzteres Diol wurde durch Reduktion von 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethylcyclodecanon-(1) [1] mit Natriumbordeuterid bereitet. Die durch Chromatographie an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel gereinigte Verbindung, welche nach dem MS. zu 93% monodeuteriert war, diente als Vergleichsstandard für die Auswertung des MS. von 4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1), das bei der Acetolyse des deuterierten *p*-Toluolsulfonates entstanden war. Aus dem Verhältnis der Häufigkeit von Fragmenten der Massen 141 und 140 liess sich berechnen, dass sich etwa $12 \pm 2\%$ des Deuteriums an C-5 bis C-8 befanden. Dieses Ergebnis konnte durch Ozonolyse des Acetolyseproduktgemisches bestätigt werden. Die dabei erhaltenen Säuren wurden in die Methylester übergeführt und diese gaschromatographisch getrennt. Das Gemisch bestand aus 36% 3,3,8,8-Tetramethyl-sebacinsäure-dimethylester (**10** aus **4** und **5**) und 64% 2,2,7,7-Tetramethyl-sebacinsäure-dimethylester (**11** aus **6**). Die MS. zeigten, dass beide Ester gleichermassen zu etwa 13% monodeuteriert waren. Daraus folgt, dass die Eliminationsreaktion zu etwa 12 bis 13% nach transannularen Hydridverschiebungen verläuft.

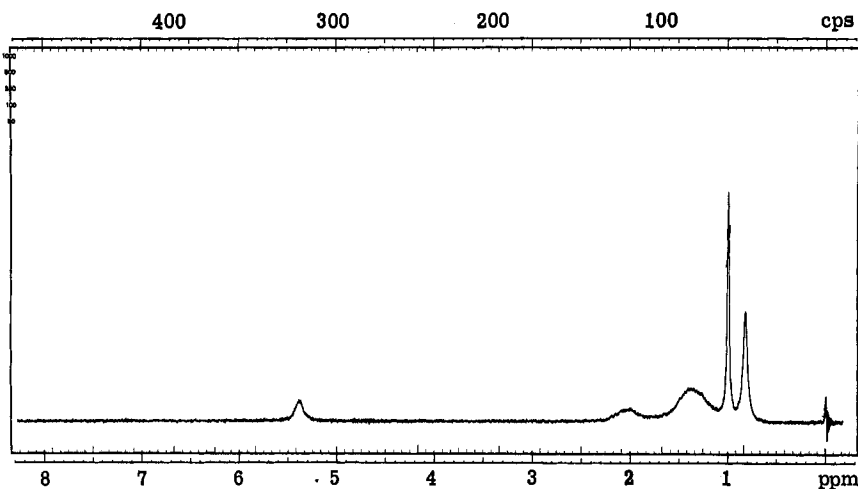
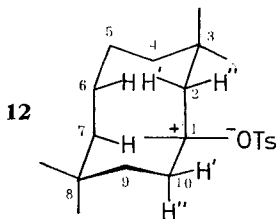


Fig. 2. NMR. 3,3,8,8-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1) (**6**)

Die Acetolyse des konformationell stabilisierten 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates verläuft demnach in qualitativer und quantitativer Hinsicht weitgehend analog zu derjenigen des nicht substituierten Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates.

Wir haben früher den Verlauf dieser letzteren Reaktion durch Konformationsanalyse [5] [8] interpretiert. Die hier beschriebenen Versuche bilden nicht nur eine Stütze für die damals angestellten Überlegungen, sondern erlauben, diese unter Berücksichtigung der Ergebnisse von SVOBODA, ZÁVADA & SICHER [6] zu ergänzen.

Bei der Konformationsanalyse wurde postuliert, dass das instabile Zwischenprodukt der Acetolyse, wahrscheinlich ein Carbonium-Ion, energetisch um so günstiger sein wird, je weniger sich seine Konformation von der röntgenographisch gefundenen energetisch günstigsten Konformation des Cyclodecan-Ringgerüsts (vgl. [9]) unterscheidet und je grösser darin die Entspannung, insbesondere durch Beseitigung der intraannularen H, H-Wechselwirkungen, ist. Wenn man die gleichen Postulate auf die Acetolyse des 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonates anwendet, so kommt man zur Schlussfolgerung, dass das instabile Zwischenprodukt der Acetolyse die Konformation **12** besitzt. Das Verschwinden von etwa $\frac{1}{3}$ der transannularen H, H-Wechselwirkungen in diesem Konformer des instabilen Zwischenproduktes, und somit auch zum grossen Teil im Übergangszustand der Solvolyse, würde die beobachtete Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Cyclohexyl-*p*-toluolsulfonat erklären.



SVOBODA, ZÁVADA & SICHER [6] haben inzwischen gezeigt, dass bei der Solvolyse von 4,4,7,7- und 3,3,6,6-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat die Wasserstoffatome in *syn*-Stellung⁴⁾ zum *p*-Toluolsulfonyloxy-Rest bedeutend rascher abgespalten werden als diejenigen in *anti*-Stellung. Wenn man ihre Schlussfolgerungen auf unseren Fall anwendet und berücksichtigt, dass es im Konformer **12** 3 solche *syn*-Wasserstoffe gibt – H'' am C-2 sowie H' und H'' am C-10, – so kann man die Bildung der drei experimentell nachgewiesenen Tetramethyl-cyclodecene **4**, **5** und **6** erklären. Deren Ausbeute (**6** > **4** > **5**) ist eine Funktion der Grösse der Abweichung von der *syn*planaren Lage des reagierenden Wasserstoffs gegenüber dem leeren Orbital am C-1 des Zwischenproduktes. Beim früheren Interpretationsversuch der Acetolyse von Cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat wurde angenommen, dass die Abspaltung des einen *syn*-Wasserstoffs (entsprechend H'' am C-2 in **12**) zum *trans*-, die Abspaltung des anderen günstig gelagerten *syn*-Wasserstoffs (entsprechend H' am C-10 in **12**) zum *cis*-Cyclodecen führt. Die Ergebnisse der tschechischen Autoren und der vorliegenden Unter-

⁴⁾ Wir möchten uns dem Vorschlag von SVOBODA *et al.* [6] anschliessen, die relative Lage der Atome und Atomgruppen gegenüber dem idealisierten planaren Ring (meistens «relative Konfiguration» genannt) weiterhin durch *cis* und *trans*, die tatsächliche relative Lage der Liganden an zwei benachbarten Atomen (meistens «partielle Konformation» genannt) dagegen mit *syn* und *anti* [10] zu bezeichnen. Die Zweckmässigkeit einer solchen Unterscheidung ist besonders bei mittleren und grossen Ringen ersichtlich. So ist z. B. die *p*-Toluolsulfonyloxy-Gruppe im 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat im Konformer, das **12** entspricht, *syn* und *trans* zum H'' am C-2, *syn* und *cis* zum H' am C-10 und *syn* und *trans* zum H'' am C-10.

suchung mit konformationell stabilisierten *p*-Toluolsulfonaten zeigen, dass ein kleiner aber wesentlicher Teil des Zwischenproduktes durch Abspaltung eines dritten, sterisch weniger günstig gelagerten *syn*-Wasserstoffs (H'' am C-10 in **12**) zu einem *trans*-Cyclodecen führen kann.

Wir danken Herrn Dr. J. SEIBL für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren und den HH. Dr. E. KOVÁTS und Dr. J. A. VÖLLMIN für die Hilfe bei gas-chromatographischen Trennungen bzw. Analysen in Kombination mit Massenspektrometrie.

Experimenteller Teil

Die Smp. sind nicht korrigiert. Die Gas-Chromatogramme wurden, soweit nicht anders vermerkt, mit einer PERKIN-ELMER-SCOT-Kolonne $0,05 \times 1500$ cm, Apiezon L, 11–12 ml Helium/min, Flammenionisationsdetektor bzw. Massenspektrometer [11] bei der jeweils angegebenen Kolonnen-Temperatur ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden mit einem VARIAN-A-60-Spektrometer, die Doppelresonanz- und Tieftemperatur-Spektren mit einem VARIAN-HA-100-Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren (MS.) der isolierten Verbindungen wurden mit einem HITACHI-PERKIN-ELMER-RMU-6 D-Massenspektrometer gemessen.

3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-p-toluolsulfonat (2). 1,76 g (8,3 mMol) 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (**1**) [1] in 20 ml abs. Pyridin versetzte man bei -10° unter Rühren portionenweise mit 2,5 g (13 mMol) *p*-Toluolsulfochlorid. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht bei Raumtemperatur stehen und wurde dann bei -10° unter Rühren mit 50 g Eis versetzt. Sobald das Eis geschmolzen war, wurde der Niederschlag abfiltriert, gründlich mit Eiswasser gewaschen und in 200 ml Pentan gelöst. Die Pentan-Lösung wurde von wenig wässriger Phase abdekantiert, kurz über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, im Vakuum auf ca. 150 ml eingengt und 2 Std. bei -80° stehengelassen. Das voluminöse Kristallisat wurde durch Dekantieren so gut wie möglich von der Mutterlauge getrennt und unter 0° im Vakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit. Man erhielt 2,54 g (83% d. Th.) des *p*-Toluolsulfonates mit Smp. $70,5^\circ$, das erneut schnell bei Raumtemperatur in 140 ml Pentan gelöst und wie beschrieben zur Kristallisation gebracht und isoliert wurde: 2,40 g, Smp. $70,5^\circ$.

Acetolyse von 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-p-toluolsulfonat (2). – a) *Reaktionsgeschwindigkeit bei 25°* . Frisch hergestelltes 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat wurde zweimal aus Pentan umkristallisiert, 15 Min. bei 0° im Hochvakuum getrocknet und zur Bereitung einer 0,03 M Lösung in abs. Essigsäure gelöst. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Acetolyse wurde durch Titration mit einer 0,03 M Lösung von Natriumacetat in abs. Essigsäure mit Bromphenolblau als Indikator in einem Ultrathermostaten bei $25^\circ \pm 0,1^\circ$ bestimmt: $k_{25} = 4,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

b) *Produktanalyse*. 2,40 g (6,5 mMol) 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat (**2**) wurden unmittelbar nach dem Umkristallisieren in 110 ml 0,075 N wasserfreier Lösung von Natriumacetat in Eisessig gelöst. Die Lösung blieb 68 Std. bei $25,0^\circ \pm 0,1^\circ$ stehen, wurde danach mit 220 ml Pentan verdünnt und kurz mit Eiswasser und dann mit Wasser, 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässrigen Extrakte wurden zweimal wie üblich mit je 200 ml Pentan extrahiert. Die drei Pentan-Lösungen wurden nacheinander über dem gleichen Natriumsulfat getrocknet, abdekantiert, filtriert und vereinigt eingedampft, zuletzt im Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum. Es blieben 1,34 g eines farblosen Öles, dessen Gas-Chromatogramm (125°) drei Hauptkomponenten erkennen liess: die erste war am grössten und wurde von der nachfolgenden kleinsten nur unvollständig getrennt.

0,99 g des Rohproduktes chromatographierte man mit Benzol in einer vor Licht geschützten Säule an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel, das durch Mischen einer Lösung von 20 g Silbernitrat in 300 ml Wasser mit 200 g Kieselgel (MERCK, 0,05–0,2 mm) und Trocknen über Calciumchlorid in einem dunklen Vakuumexsikkator bis zu einem Gewicht von 270 g bereitet worden war⁵⁾. Nach 170 ml reinem Benzol wurden Fraktionen (Fr.) zu 21 ml aufgefangen. Gas-Chromatographie (100° und 140°), z. T. in Kombination mit einem Massenspektrometer [11], ergab folgende, auf das

⁵⁾ Über die chromatographische Trennung an Silbernitrat/Kieselgel gibt es inzwischen eine Reihe von Arbeiten; siehe z. B. [12] und weitere dort zitierte Literatur.

Rohprodukt berechnete Zusammensetzung: Die 1. Fr. enthielt vier Verbindungen der Masse 194, zusammen 1%, und 4,4,9,9-Tetramethyl-cis-cyclodecen-(1) (**4**). **4** war hauptsächlich und fast rein in der 2. Fr., aus der es kristallin mit Smp. 36,5–37,5° erhalten wurde; weitere Anteile fanden sich in den Fr. 3–5; die Gesamtmenge von **4** betrug 20%. Die Fr. 3–5 enthielten daneben Tetramethyl-cyclodecyl-acetat (**3**?), 3%. Eine weitere Verbindung der Masse 194 wurde in der 4.–6. Fr. eluiert, 1%. Ferner bestanden Fr. 6 überwiegend, Fr. 7 und 8 ganz und Fr. 9 zum kleineren Teil aus 4,4,9,9-Tetramethyl-trans-cyclodecen-(1) (**5**), insgesamt 12%, der Rest von Fr. 9 und Fr. 10–20 aus 3,3,8,8-Tetramethyl-trans-cyclodecen-(1) (**6**), 59%. In den Fr. 22–27 kam schliesslich 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanol-(1) (**1**), 3%.

Die genannten Verbindungen wurden nach folgenden Kriterien identifiziert: **5** gibt gleiches IR.- und NMR.-Spektrum und verhält sich gas-chromatographisch gleich wie ein authentisches Präparat [1]. Im MS. sind die Massen 194 und 140 charakteristisch. – **4** gibt im MS. ebenfalls die Massen 194 und 140, im IR.-Spektrum (fl.) eine starke Bande bei 715 cm⁻¹ und keine in der Nähe von 990 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (in CCl₄, Fig. 1): δ 0,94 (breites s, 12 H), geht beim Kühlen auf tiefere Temperatur in zwei scharfe Singulette gleicher Intensität bei 0,92 und 0,96 über; 1,1 bis 1,7 (m, 10 H); 2,49 (drei breite Signale mit 11 cps Abstand, 2 H); 5,54 (m, 2 H); bei Sättigung der Protonen an der Doppelbindung wird das Triplett bei 2,49 zu einem Dublett mit $J = 13$ cps; Einstrahlen bei 2,49 verändert das Multiplett bei 5,54 zu einem breiten Singulett und beeinflusst das Multiplett bei 1,1 bis 1,7. – **6** hat die Masse 194. IR.-Spektrum (fl.): zwei starke Banden bei 985 und 993 cm⁻¹. NMR.-Spektrum (in CCl₄, Fig. 2): δ 0,83 (s, 6 H), 1,0 (s, 6 H), 1,1–1,7 (breites Signal, 10 H), 1,8–2,2 (breites Signal, 2 H), 5,4 (breites s, 2 H). Die beiden Signale der Methylprotonen werden beim Kühlen der Probe (in CD₃COCD₃) auf ca. –70° zu sechs scharfen Singulett und einem breiten Signal mit Schulter; rechnet man letzteres als zwei Singulette niedriger Intensität, so lassen sich diese acht Signale in zwei Gruppen verschiedener Intensität mit je 4 Signalen einteilen. Das Signal bei 5,4 spaltet sich bei tiefer Temperatur in ein breites Singulett bei 5,6 und ein Multiplett bei 5,1–5,4. – Im MS. des Acetates treten das Molekel-Ion ($M^+ = 254$) und Fragmente der Massen 197 ($M^+ - 57$), 194 ($M^+ - 60$) und 61 auf. Im NMR.-Spektrum (in CDCl₃) der Fr. 3 sieht man das Signal der Methylprotonen der Acetoxygruppe bei δ 1,98 als scharfes Singulett. – **1** hatte Smp. 90–93° und gab im Gemisch mit einer authentischen Probe [1] keine Smp.-Erniedrigung.

Oxydation der Tetramethyl-cyclodecene mit Osmium(VIII)-oxid. 262 mg des bei der Acetolyse des *p*-Toluolsulfonates erhaltenen Öls in 30 ml abs. Äther versetzte man mit 700 mg Osmium(VIII)-oxid in 30 ml abs. Äther und 1 Tropfen abs. Pyridin und rührte bei 25° über Nacht. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit je 10 ml 10-proz. Mannitlösung und 10 ml konz. Kalilauge während 5 Std. in der Wärme gerührt, bis sich die Ätherschicht entfärbte. Nachdem man noch 50 mg Natriumborhydrid bei 20° zugegeben hatte, wurde in einem KUTSCHER-STEUDEL-Extraktor über Nacht mit Äther extrahiert, die Extrakte mit Wasser, mit 0,1N Salzsäure und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene braune Öl wurde an Kieselgel chromatographiert. Beim Eluieren mit Benzol/Essigester (7:3) erhielt man nach dunkel gefärbten, öligen Fraktionen 33 mg eines Diols mit Smp. 126°, 5 mg 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-trans-diol-(1,2) (**8**) mit Smp. 102° und 26 mg 4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-cis-diol-(1,2) (**7**) mit Smp. 163°. Die beiden letztgenannten Diole gaben im Gemisch mit authentischen Proben [1] keine Smp.-Erniedrigung. Das Diol mit Smp. 126° ist demnach 3,3,8,8-Tetramethyl-trans-cyclodecandiol-(1,2) (**9**). Zur Analyse wurde es im Hochvakuum bei 110° sublimiert. Das IR.-Spektrum (in CCl₄) weist im Bereich der OH-Schwingung bei einer Konzentration von 0,21% und 3 mm Schichtdicke nur zwei Banden etwa gleicher Intensität bei 3625 und 3550 cm⁻¹ auf, die bei Konzentrationen von 0,64% (1 mm Schichtdicke) und 2,5% (0,26 mm Schichtdicke) wenig verändert sind, aber von einer schwachen bzw. etwa gleich starken, breiten Bande bei ca. 3410 cm⁻¹ begleitet werden. NMR.-Spektrum (in CDCl₃): δ 0,85 (s, 3 H), 0,90 (s, 6 H), 1,04 (s, 3 H), 0,8–2,0 (m, 12 H), 2,35 (breites s, 2 H), 3,75 (d, 1 H), 4,05 (m, 1 H).

C₁₄H₂₈O₂ Ber. C 73,63 H 12,36% Gef. C 73,70 H 12,38%

Herstellung und Solvolyse von 1-²H-3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecyl-*p*-toluolsulfonat. Auf die bei den unmarkierten Verbindungen beschriebene Weise wurde 3,3,8,8-Tetramethyl-cyclodecanon-(1) [1] mit Lithiumaluminiumdeuterid reduziert [1], der erhaltene Alkohol, der nach seinem MS. zu 99 ± 1% monodeutert war, in das *p*-Toluolsulfonat übergeführt und dieses acetyliert.

470 mg Acetolyseprodukt wurden in 80 ml abs. Methylenchlorid bei 0° mit Ozon behandelt. Danach wurde eingedampft, mit 100 ml Wasser versetzt, mit 1N Natronlauge auf pH 8 eingestellt, 20 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung zugefügt und über Nacht gerührt. Nach Ansäuern wurde wie üblich zwischen Essigester und Wasser verteilt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es blieben 600 mg eines sehr viskosen Öls, das man durch Kochen in 100 ml abs. Methanol und 2 ml konz. Schwefelsäure und übliche Aufarbeitung in 420 mg des entsprechenden Estergemisches überführte. Durch Gas-Chromatographie an einer Kapillarkolonne (0,02 × 10000 cm, Apiezon L) und Auswertung der NMR. und MS. der so getrennten Komponenten konnte die Zusammensetzung ermittelt werden: 36% **3,3,8,8-Tetramethyl-sebacin-säure-dimethylester (10)** und 64% **2,2,7,7-Tetramethyl-sebacinsäure-dimethylester (11)**. Beide Ester waren nach dem MS zu 13% monodeutert; im NMR.-Spektrum (in CDCl₃, 100 MHz) gaben die geminalen Methylgruppen von **10** ein Singulett bei δ 0,96 und diejenigen von **11** zwei Singulette bei 0,83 und 1,14.

Aus 878 mg *p*-Toluolsulfonat erhaltenes Acetolyseprodukt (396 mg) wurde wie in der unmarkierten Reihe beschrieben an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel chromatographiert. Es hatte folgende Zusammensetzung: 62% **6**, 20,5% **4**, 11,5% **5**, 3,5% Tetramethyl-cyclodecylacetat, 2% nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe und 0,5% **1**. Aus dem MS. der hierbei erhaltenen Verbindung **5** wurde ermittelt, dass das Deuterium bei ca. $12 \pm 2\%$ der Molekeln an einem der Atome C-5 bis C-8 gebunden war. Zur Berechnung diente das Verhältnis der Häufigkeit von Fragmenten der Massen 140 bzw. 141, wobei berücksichtigt wurde, dass bei Molekeln, die das Deuterium am C-1 haben, ca. 6–8% dieser Fragmente das Deuterium behalten, wie aus dem MS. von 1-²H-4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1) nach Korrektur für den nicht deuteriumhaltigen Anteil hervorging.

1-²H-4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1). Eine Lösung von 270 mg (1,2 mMol) 2-Hydroxy-4,4,9,9-tetramethyl-cyclodecanon-(1) [1] und 26 mg (0,62 mMol) Natriumbordeuterid in 4 ml abs. Äthanol wurde 18 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen und dann im Vakuum vom Äthanol befreit. Der Rückstand wurde wie üblich zwischen Methylenchlorid und Wasser verteilt. Die vereinigten Methylenchlorid-Lösungen wurden über Sikkon getrocknet, filtriert und eingedampft. Es blieben 256 mg Rohprodukt, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol 127 mg 1-²H-4,4,9,9-Tetramethyl-cyclodecan-*trans*-diol-(1,2) mit Smp. 105,5–106,5° gab. 126 mg (0,55 mMol) dieses Diols und 110 mg (0,62 mMol) N,N'-Thiocarbonyl-diimidazol [13] wurden nach [7] 80 Min. lang in 2,7 ml siedendem abs. Toluol unter Feuchtigkeitsausschluss umgesetzt. Nach Abdampfen des Toluols im Vakuum und Chromatographie des Rohproduktes mit Methylenchlorid an Kieselgel wurden 70 mg (47%) des cyclischen Thiokohlensäureesters mit Smp. 118,5–119,5° erhalten, dessen MS. beim Vergleich mit dem MS. der unmarkierten Verbindung [1] 93% monodeutert und 7% nicht deutertierten Anteil erkennen liess. Aus 64 mg dieses Thiokohlensäureesters erhielt man nach [7] durch 48-stdg. Kochen in 1,5 ml frisch destilliertem Trimethylphosphit unter Stickstoff und Chromatographie des Reaktionsgemisches mit Benzol an 10 g Kieselgel 41 mg (89%) Olefin, dessen MS. neben der erwarteten Masse 195 auch 193 zeigte. Chromatographie an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel [12] mit Benzol gab schliesslich reines 1-²H-4,4,9,9-Tetramethyl-*trans*-cyclodecen-(1), das nach dem MS. zu 93% monodeutert war und kein Ion der Masse 193 mehr gab. Im Gas-Chromatogramm waren keine Verunreinigungen erkennbar.

Die Spektren wurden in unserer Abteilung für Instrumentalanalyse (Leitung Prof. W. SIMON) gemessen. Die Mikroanalyse wurde in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 80. Mitt.: C. CORDES, V. PRELOG, E. TROXLER & H. H. WESTEN, *Helv.* **51**, 1663 (1968).
- [2] R. HECK & V. PRELOG, *Helv.* **38**, 1541 (1955); vgl. auch H. C. BROWN & G. HAM, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2735 (1956).
- [3] H. J. URECH & V. PRELOG, *Helv.* **40**, 477 (1957).
- [4] V. PRELOG & S. BORČIĆ, *Helv.* **41**, 199 (1958).
- [5] V. PRELOG, W. KÜNG & T. TOMLJENVIĆ, *Helv.* **45**, 1352 (1962).
- [6] M. SVOBODA, J. ZÁVADA & J. SICHER, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **32**, 2104 (1967).
- [7] E. J. COREY & R. A. E. WINTER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2677 (1963).

- [8] V. PRELOG, *Pure appl. Chemistry* **6**, 545 (1963).
 [9] J. D. DUNITZ in J. D. DUNITZ & J. A. IBERS, «*Perspective in Structural Chemistry*», Bd. II, Wiley, New York-London-Sidney(im Druck).
 [10] W. KLYNE & V. PRELOG, *Experientia* **16**, 521 (1960).
 [11] J. A. VÖLLMIN, I. OMURA, J. SEIBL, K. GROB & W. SIMON, *Ielv.* **49**, 1768 (1966).
 [12] H. L. GOERING, W. D. CLOSSON & A. C. OLSON, *J. Amer. hem. Soc.* **83**, 3507 (1961); M. V. SCHANTZ, S. JUVONEN & R. HEMMING, *J. Chromatogr.* **20**, 618 (1965); H. E. VROMAN & CH. F. COHEN, *J. Lipid Res.* **8**, 150 (1967).
 [13] H. A. STAAB & G. WALTHER, *Liebigs Ann. Chem.* **657**, 98 (1962).

192. Herstellung von Iminen durch Gasphasen-Pyrolyse: N-Methyl-äthylidenimin

von J. Meier, F. Akermann¹⁾ und Hs. H. Günthard

Laboratorium für physikalische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(5. IX. 68)

Summary. N-methyl-ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{-CH=N-CH}_3$) was obtained by pyrolysis of 2-methylaziridine ($\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-NH}$) in a gas phase flow system, using quartz as a catalyst. Pyrolysis of aziridine ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$) gave mainly N-methyl-methylenimine ($\text{CH}_2\text{=N-CH}_3$). Under the conditions used in this work, pyrolysis of both compounds surprisingly showed cleavage of the CC-bond in the three-membered ring. No monomeric ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{-CH=NH}$) could be isolated by pyrolysis of trimeric ethylidenimine (2,4,6-trimethyl-hexahydro-1,3,5-triazine), whereas N-vinyl-ethylidenimine ($\text{CH}_3\text{-CH=N-CH=CH}_2$) could be identified as one of the pyrolysis products. NMR. data for N-methyl-ethylidenimine and N-vinyl-ethylidenimine are given for identification purposes.

1. Einleitung. – Die Struktur niedriger aliphatischer Imine ist gegenwärtig noch wenig erforscht, da sie sich unter Normalbedingungen rasch zu Polymeren kondensieren. Insbesondere ist bisher nur ein einziges Imin spektroskopisch eingehender studiert worden, nämlich $\text{CH}_2\text{=NCH}_3$ [1] [2]. Dagegen konnten bisher die Teilchen $\text{CH}_2\text{=NH}$ und $\text{CH}_3\text{CH=NH}$ unseres Wissens nicht isoliert und näher untersucht werden.

Im Rahmen eines spektroskopischen Forschungsprogrammes über Rotationsbarrieren und Molekelstruktur von einfachen Iminen führten wir eine Reihe von Experimenten zur Darstellung von Iminen durch Pyrolyse von Aziridinen und Trimeren von Iminen durch. Über die Pyrolyse von Aziridinen, meist in flüssiger Phase oder in Lösungen, ist schon mehrfach berichtet worden [3]; dabei wurde meist die Ansicht vertreten, dass die Pyrolyse zur Spaltung der CN-Bindung führt. Spaltung der CC-Bindung wird vielfach als Ausnahme und als abhängig von dem Vorhandensein von Phenylgruppen [4] und elektronaffinen Substituenten [5] am Kohlenstoff angesehen.

In dieser Arbeit fanden wir, dass die thermische Zersetzung von Aziridin (Äthylenimin) und 2-Methylaziridin (Propylenimin) in der Gasphase bei niedrigen Drücken zu

¹⁾ Diplomarbeit ETH Zürich 1968.