

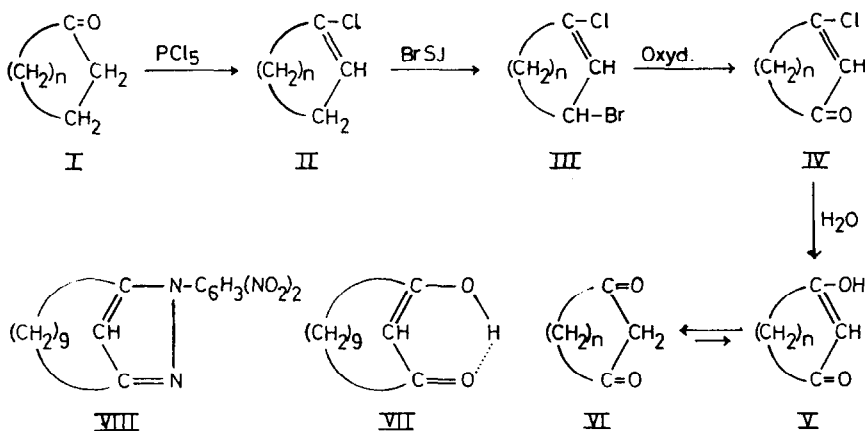
SYNTHESE UND EINIGE EIGENSCHAFTEN VON HÖHEREN
 CYCLOALKAN-1.3-DIONEN

B. Eistert und K. Schank

Institut für organische Chemie
 der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Received 8 January 1964)

Cycloalkan-1.3-dione VI mit mehr als 7 Ringgliedern wur-
 den auf folgendem Wege hergestellt:



Monoketon I wurde in Benzol mit Phosphorpentachlorid umgesetzt. Aus dem zunächst entstandenen 1.1-Dichlorcycloalkan erhielt man durch HCl-Abspaltung das 1-Chlorcycloalken-(1) II. Dieses wurde mit N-Bromsuccinimid zu III bromiert, welches mit Natriumdichromat in Eisessig/Acetanhydrid zum 1-Chlorcycloalken-(1)-on-(3) IV oxydiert wurde¹. Letzteres ließ sich zum gewünschten V bzw. VI hydrolysieren.

Bisher wurden die in TABELLE 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt und analysiert:

TABELLE 1

	n = 5	6	9
II	Kp ₁₀ 66 - 68°	Kp ₁₀ 84 - 89°	Kp ₈ 128 - 132°
III	Kp ₈ 113 - 117°	Kp ₁₀ 125 - 130°	Kp _{O,17} 107 - 110°
VI	Kp ₈ 110 - 112°	Kp ₁₀ 121 - 123°	--
	Fp 46 - 48°	--	Fp 57 - 59°

Früher mitgeteilte² IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen, die das System des Cyclohexan-1.3-dions (VI, n = 3) enthalten, hatten ergeben, daß diese "starr trans-fixierten" Verbindungen nur in hydrophoben Solventien als Diketone vorliegen, während sie im festen Zustande und in OH-gruppenhaltigen Solventien enolisiert sind. Dagegen haben wir kürzlich berichtet³, daß das Cycloheptan-1.3-dion (VI, n = 4) wegen der "Mobilität" seines Ringes im unverdünnt-flüssigen Zustand und in allen nicht-basischen hydrophoben und OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln nicht oder nur wenig enolisiert ist; in letzteren und in basischen Solventien steht das Diketon mit seinen langwellig absorbierenden Enolat-Anionen im Gleichgewicht.

Cyclooktan-1.3-dion (VI, n = 5) und Cyclononan-1.3-dion (VI, n = 6), deren Ring ebenfalls hohe "Mobilität" besitzt, verhalten sich ähnlich wie das Siebenring-β-diketon (VI, n = 4), zeigen also ebenfalls nur sehr geringe Enolisierungstendenz. Die 8-Ringverbindung (VI, n = 5) kristallisiert als Diketon (im IR-Spektrum keine OH-Bande).

Beim Cyclododekan-1.3-dion (VI, $n = 9$) ist das β -Diketon-System nicht mehr "trans-fixiert"; hier kann sich deshalb, wie z.B. beim Acetylaceton, ein cis-Enol-Chelat VII ausbilden. Tatsächlich kristallisiert das 12-Ring- β -diketon als Enolchelate VII; UV-Spektren zeigen, daß es in hydrophoben Solventien stärker enolisiert ist als in neutralen OH-gruppenhaltigen Solventien.

Im Gegensatz zu den trans-fixierten β -Diketonen (VI, $n = 2-6$), die aus sterischen Gründen keine Metallchelate bilden können⁴, gibt das 12-Ring- β -diketon (VI, $n = 9$) mit methanol. FeCl_3 -Lösung sofort eine intensiv rote Farbreaktion, die auf der Bildung eines Fe(III)-Chelats der Enolform VII beruht. Der Tris-Enolato-Fe(III)-Komplex ließ sich isolieren und analysieren: Fp 213-216° (Zers.). Ferner wurde ein Bis-Enolato-Cu(II)-Komplex erhalten: Graublau, verfilzte Nadelchen, die sich oberhalb 270° allmählich zersetzen.

Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin gaben Cyclo o ktan- und Cyclononan-1.3-dion (VI, $n = 5$ und 6), ebenso wie das Cycloheptan-1.3-dion (VI, $n = 4$)³, sofort kristalline Bis-Hydrazone. Cyclododekan-1.3-dion (VI, $n = 9$) dagegen liefert, wie z.B. das Acetylaceton, aus seiner cis-syn-Form VII rasch das Pyrazol VIII (siehe TABELLE 2).

TABELLE 2

Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon von VI ($n = 5$)	Fp 233° ⁵
Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon von VI ($n = 6$)	Fp 249°
1-[2'.4'-Dinitrophenyl-]3.5-nonamethylen- pyrazol VIII	Fp 141°

Ausführliche Veröffentlichung erfolgt an anderem Ort.

Die Synthese von Cycloalkan-1,3-dionen mit 10 und 11 Ring-C-Atomen ist im Gange; dabei wird sich zeigen, ab welcher Ringgröße cis-Enolchelatformbildung möglich ist.

-
- 1) M. Mousseron und R. Jacquier, Bull.Soc.chim.France 1951, 106 ff.
====
 - 2) B. Eistert und W. Reiss, Chem.Ber. 87, 92 und 108 [1954];
B. Eistert und F. Geiss, Tetrahedron [London] 7, 1 [1959];
B. Eistert, D. Greiber und I. Caspari, Liebigs Ann.Chem. 659, 64 [1962]
 - 3) B. Eistert, F. Haupter und K. Schank, Liebigs Ann.Chem. 665, 55 [1963]
 - 4) F. Arndt und C. Martins, Liebigs Ann.Chem. 499, 228 [1932] und zwar S. 232; H. Henecka und B. Eistert in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie; 4. Aufl., Bd. 2, S. 385 [1953]
 - 5) Auf anderem Wege hergestellt von A.C. Cope, J.Amer.chem.Soc. 79, 3905 [1957]