

ZUR ISOMERISIERUNG VON 2,3-EPOXY-CYCLODODECANON I

Kurt Schank und Diether Wessling

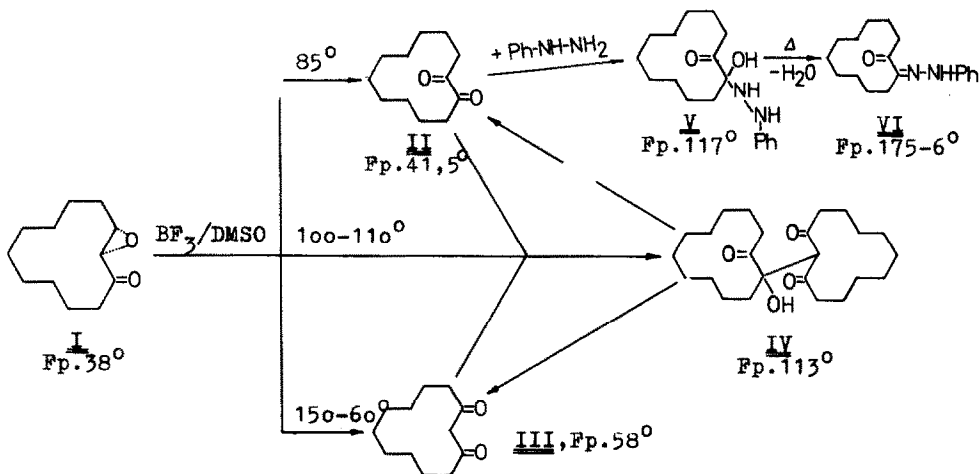
Institut für Organische Chemie der Universität
des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)

(Received 21 February 1967)

Abhängig von den Reaktionsbedingungen wurde I zu Cyclododecandion-(1,2) II und Cyclododecandion-(1,3) III isomerisiert. Säurekatalyse bewirkte die Bildung eines 1:1-Adduktes IV aus II und III.

Bei der Einwirkung von starken Lewissäuren in aprotischen Lösungsmitteln lagern sich Δ^1 -Cyclanon-oxyde leicht unter Ringverengung in 2-Formyl-cyclanone (1), die Oxyde von 2-Benzal-cyclanonen unter Ring-erweiterung in 2-Phenyl-cyclan-1,3-dione (2) um. Außerdem lassen sich unter den gleichen Bedingungen aus Glycidssäureestern α -Ketocarbonsäure-ester herstellen (3).

Wir fanden nun, daß bei der Einwirkung von Bortrifluorid-Ätherat auf I in Dimethylsulfoxyd (DMSO) bei 85° II (4), bei 150-60° überwiegend III (5) entsteht. Bei 100-110° entstanden II und III in vergleichbaren Mengen nebeneinander und bildeten zusammen das Addukt IV :



Unseres Wissens ist dies ein erstes Beispiel für die Isomerisierung eines α -Acyloxirans mit Bortrifluorid zu einem β -Diketon ohne Umlagerung der Kohlenstoffkette; die Bildung eines intermediären Carbokations vor- ausgesetzt würde dies eine Hydridwanderung erfordern. Verglichen mit der relativen Wanderungstendenz der verschiedensten Reste bei der aprotischen Isomerisierung von Oxiranen mit starken Lewissäuren (Aryl>Acyl>H>Äthyl>Methyl)(6) bedeutet dieses Beispiel dann eine Ausnahme; das nach der Regel erwartete 2-Formyl-cycloundecanon konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Durchführung der Reaktion ist einfach: Zur Herstellung von II wurde eine 15-20 proz. Lösung von I (7) in trockenem DMSO mit 7-8 Vol.-% Bortrifluoridätherat versetzt und 6 Stdn. auf 85° erhitzt. Danach wurde auf Eiswasser gegeben, mit Petroläther extrahiert und der eingedampfte Extrakt über eine Kieselgelsäule chromatographiert; Fließmittel war ein Gemisch Benzol-Petroläther 2:1. I ließ sich als erste gelbe Zone leicht abtrennen.

Zur Herstellung von III wurde I in trockenem DMSO gelöst, mit einer katalytischen Menge Bortrifluoridätherat (etwa 0,1 ml pro 10 mMol) versetzt und 20 Minuten in einem Ölbad von 150-160° erhitzt. Das gebildete β -Diketon wurde mit wässrig-methanolischer Kupfer-II-acetatlösung im Überschuß als Chelat gefällt; Ausbeute ca. 30%. Aus dem Chelat war III in quantitativer Ausbeute durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhältlich.

Führte man die Isomerisierung von I bei 100-110° Badtemperatur (0,5 ml Bortrifluoridätherat pro 25 mMol I, Dauer 20 Stunden) durch, so konnte nach Extrahieren des auf Eiswasser gegebenen Reaktionsgemisches mit Petroläther und Entfernen des Lösungsmittels ein Öl gewonnen werden, aus dem nach Anreiben mit wenig Methanol im Verlauf mehrerer Tage das 2-(1-Hydroxy-2-oxo-cyclododecyl-1-)cyclododecandion-(1,3) IV auskristallisierte; Ausbeute 18%.

In nahezu quantitativer Ausbeute erhielt man IV beim Ansäuern eines äquimolaren Gemisches aus α - und β -Diketon in wenig Methanol mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure.

Die ausgeprägte Additionstendenz des α -Diketons II zeigte sich auch gegenüber Phenylhydrazin. Eine Lösung von II in wenig Methanol schied bei Zugabe von Phenylhydrazin im Überschuß augenblicklich ein farbloses Monoaddukt V aus, das sich erst beim Erhitzen über seinen Fp. 117-120° in das Monophenylhydrazon VI umwandelte.

Die Struktur der genannten Verbindungen wurde z.T. durch Vergleich

mit auf andere Weise hergestellten Proben sowie durch Elementaranalyse, IR-Spektren, NMR-Spektren und im Falle von IV zusätzlich durch Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für sein förderndes Interesse, der VW-Stiftung für ein Forschungsstipendium und den Chemischen Werken Hüls für die Überlassung von Cyclododecanon.

Literaturangaben

- 1) G.D. Ryerson, R.L. Wasson und H.O. House, Org. Synth. 39, 70 (1959)
- 2) H.O. House und R.L. Wasson, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4394 (1956)
- 3) H.O. House, J.W. Blaker und D.A. Madden, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6386 (1958)
- 4) V. Prelog und M. Speck, Helv. Chim. Acta 38, 1786 (1955)
- 5) K. Schank und B. Eistert, Chem. Ber. 99, 1414 (1966)
- 6) R.E. Parker und N.S. Isaacs, Chem. Rev. 59, 737 (1959) auf Seite 775
- 7) Erstmals hergestellt durch Epoxydation von I mit Wasserstoffperoxyd in alkalischem Milieu von U. Schmidt und K.F. Bihler, Freiburg ⁱ/Breg. 1963, unveröffentlicht.