

STEREOSELEKTIVE ADDITION VON DIHALOGENCARBENEN AN CYCLODECADIEN-(1C.5T)

Jürgen Graefe und Manfred Mühlstädt

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

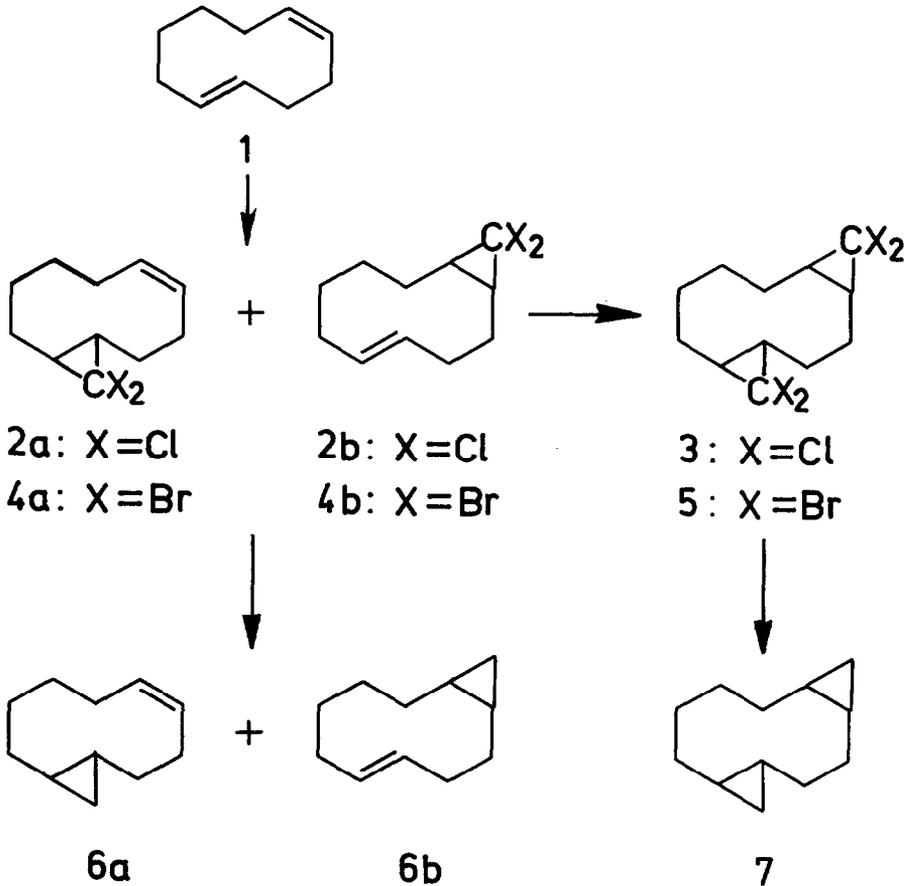
(Received in Germany 2 July 1969; received in UK for publication 21 July 1969)

In Fortführung von Arbeiten über die stereoselektive Addition von Dihalogen-carbenen an mehrfach ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclododecatrien-(1c.5t.9t.) (1,2,3) und Cyclododecadien-(1c.5t) (4) haben wir die Reaktion von Dichlor- und Dibromcarben mit Cyclododecadien-(1c.5t) (1) untersucht.

In gleicher Weise wie Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) und Cyclododecadien-(1c.5t) reagiert auch 1 bei einigen Additionen bevorzugt an der trans-Doppelbindung. So erfolgen hier die Epoxidierung mit Persäuren (5), die Ozonisation (6), die Reduktion mit Dimin (6), die Simmons-Smith-Reaktion (6) und die Hydroborierung (6) jeweils mit hoher Selektivität. Kennzeichnend für den Ablauf dieser Reaktionen sind Mehrzentren-Mechanismen mit Übergangszuständen, die keinen oder aber nur geringen ionischen Charakter besitzen; sie verlaufen alle streng stereospezifisch als cis-Additionen. Gleiche Charakteristika gelten auch für die Bildung von gem.-Dihalogen-cyclopropanen aus Dihalogen-carbenen und Olefinen, so daß auch hier die trans-Doppelbindung von 1 bevorzugt angegriffen werden könnte.

Die Umsetzung des Diens 1 mit Trichloressigsäure-äthylester und Natriumethylat (7) in n-Pentan (Molverhältnis Olefin : Ester = 2 : 1) in 72-proz. Ausbeute das Mono-Addukt 2 (Sdp._{3,5} 110-112 °C, n_D^{20} 1,5187) (8), ein Gemisch aus trans-11,11-Dichlor-bicyclo(8.1.0)undecen-(4c) (2a) und cis-11,11-Dichlor-bicyclo(8.1.0)undecen-(4t) (2b). Das Bis-Addukt cis.trans-5.5.12.12-Tetrachlor-tricyclo(9.1.0.0^{4,5})dodecan (3) (Sdp._{0,35} 242-242 °C, n_D^{20} 1,5409) entstand dabei nur zu 8%, konnte aber bei erhöhtem Anteil von Trichloressigsäure-äthylester in guten Ausbeuten gewonnen werden.

Bei der Reaktion von 1 mit Dibromcarben, das intermediär aus Bromoform und



Kalium-tert.-butylat (9) erzeugt wurde, konnte analog zu 74% das Mono-Addukt 4 (Sdp.₁ 122-124 °C, n_D^{20} 1,5622), ein Gemisch aus trans-11.11-Dibrom-bicyclo(8.1.0)undecen-(4c) (4a) und cis-11.11-Dibrom-bicyclo(8.1.0)undecen-(4t) (4b), neben dem Bis-Addukt cis.trans-5.5.12.12-Tetrabrom-tricyclo(9.1.0.0)^{4.6} dodecan (5), Ausbeute 7,5%, erhalten werden.

Bei der Reduktion der gem.-Dihalogen-cyclopropane 2 bzw. 4 mit Natrium in flüssigem Ammoniak (10) entstand jeweils ein Gemisch (Sdp.₁₄ 88 °C, n_D^{20} 1,4922-1,4935) zweier isomerer C₁₁-Kohlenwasserstoffe, die durch präparative Gaschromatographie getrennt werden konnten. Ihnen wurde nach spektroskopischer Untersuchung die Struktur eines trans-Bicyclo(8.1.0)undecens-(4c) (6a) bzw. eines cis-Bicyclo(8.1.0)undecens-(4t) (6b) zugeordnet. Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffgemische ent-

Tabelle 1

Stereoselektive Addition von Dihalogencarbenen an Cyclododecadien-(1c.5t) (1)

Carben	Darstellung aus	Zusammensetzung der Mono-Addukte <u>2</u> bzw. <u>4</u> (in %)	
		a	b
:CCl ₂	CCl ₃ CO ₂ C ₂ H ₅ / NaOCH ₃	75	25
:CBr ₂	CHBr ₃ / K-tert.-OC ₄ H ₉	71	29

spricht der der Mono-Addukte 2 oder 4.

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß bei der Reaktion von 1 mit Dichlor- und Dibromcarben durch bevorzugten Angriff der trans-Doppelbindung vorwiegend die trans-11.11-Dihalogen-bicyclo(8.1.0)undecene-(4c) 2a und 4a gebildet werden. Die zu den cis-11.11-Dihalogen-bicyclo(8.1.0)undecenen-(4t) 2b und 4b führenden Additionen erfolgen mit sichtlich verringerter Geschwindigkeit. Über Versuche, die Ursachen dieser Bevorzugung der trans-Doppelbindung in cyclischen Olefinen wie 1, Cyclododecadien-(1c.5t) und Cyclododecatrien-(1c.5t.9t) aus experimentellen Ergebnissen abzuleiten, werden wir an anderer Stelle berichten.

Die Hydrierung der Bicyclo(8.1.0)undecene-(4) 5a und 5b führte zu trans- bzw. cis-Bicyclo(8.1.0)undecan, die auf unabhängigem Weg auch aus trans- bzw. cis-Cyclodocen durch Umsetzung mit Dihalogencarbenen und nachfolgende Reduktion oder durch Simmons-Smith-Reaktion dargestellt werden konnten (11). Bei der Reduktion der Bis-Addukte 3 und 2 mit Natrium in flüssigem Ammoniak wurde jeweils in sehr guter Ausbeute der Kohlenwasserstoff cis,trans-Tricyclo(9.1.0.0^{4.6})dodecan (Sdp.₁₄ 104 °C, n_D^{20} 1,4880) erhalten.

Herrn Prof. Dr. H. Hellmann möchten wir für die Überlassung von Cyclododecadien-(1c.5t) herzlichst danken.

Literatur

- (1) M.Mühlstädt und J.Graefe, Chem. Ber. 99, 1192 (1966)
- (2) M.Mühlstädt und J.Graefe, Z. Chem. 8, 299 (1968)
- (3) Zur stereoselektiven Addition von Dihalogen-carbenen an Cyclododeca-trien-(1c.5t.9t) vgl. auch J.M.Locke und E.W.Duck, Chem. & Ind. 1727 (1965) sowie H.Nozaki, S.K&ato und R.Noyori, Canad. J. Chem. 44, 1021 (1966)
- (4) J.Graefe und M.Mühlstädt, Z. Chem. 9, 23 (1969)
- (5) W.Dittmann und F.Stürzenhofecker, Liebigs Ann. 688, 57 (1965)
- (6) J.G.Traynham, G.R.Franzen, G.A.Knesel und D.J.Northington, J. Org. Chem. 32, 3285 (1967)
- (7) W.E.Parham und E.E.Schweizer, J. Org. Chem. 24, 1733 (1955)
- (8) Die Mikroanalysen aller dargestellten Verbindungen entsprechen innerhalb der Fehlergrenze den berechneten Werten
- (9) W.von E.Doering und A.K.Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954)
- (10) O.M.Nefedow, N.N.Nowitzkaja und A.D.Petrow, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 152, 629 (1963)
- (11) J.Graefe, unveröffentlichte Versuche