

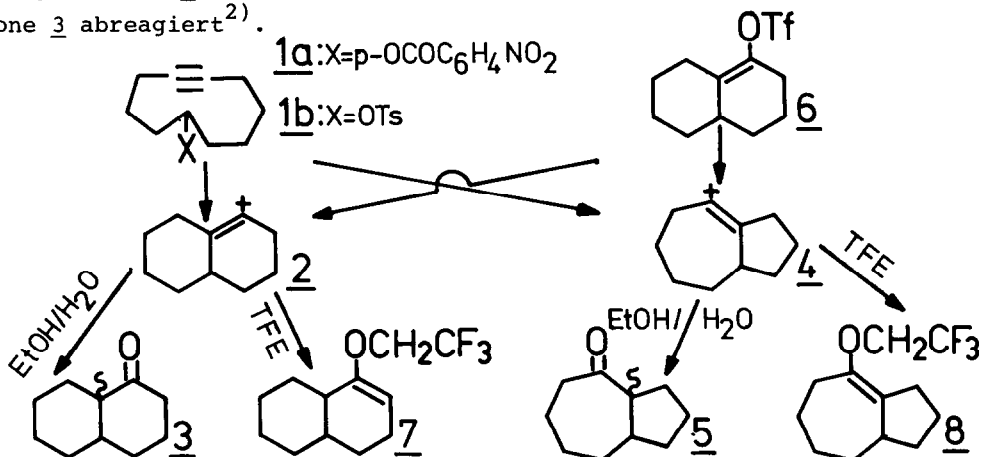
Transanulare Umlagerungen von 5-Cyclodecinylderivaten
bei Solvolysereaktionen.

M. Joseph Chandy und Michael Hanack* 1)

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Lehrstuhl für Organische Chemie II, 7400 Tübingen, Germany

(Received in Germany 21 September 1977; received in UK for publication 17 October 1977)

5-Cyclodecinyln-p-nitrobenzoat (1a) solvolysiert in 50% wässrigen Äthanol unter transanularer Beteiligung der Dreifachbindung zu einem Gemisch aus cis- und trans-1-Dekalon (3)²⁾. Die Umlagerungsreaktion wurde mit der intermediären Bildung des Vinylkations 2 erklärt, das mit dem Lösungsmittel unter Bildung der isomeren Ketone 3 abreagiert²⁾.



Bicyclo[5.3.0]decan-2-on (5), das bei einer Beteiligung der Dreifachbindung ebenfalls entstehen könnte, wurde bei unseren ersten Untersuchungen²⁾ nicht gefunden. Die bevorzugte Bildung von 3 erklären wir mit der höheren Stabilität des Vinylkations 2 im Vergleich zu dem bicyclischen Kation 4, aus dem sich durch Substitution mit dem Lösungsmittel 5 bilden sollte.

Auf Grund der Tatsache, daß bei der Solvolyse von $\Delta^1(8a)$ -Octalin-1-yl-triflat (6) in 50% wässr. Äthanol bzw. 70% wässr. Trifluoräthanol zwischen 2 und 4 % des Ketons 5 entstehen³⁾, wurde die Solvolyse des 5-Cyclodecinyln-p-nitrobenzoates 1a und des Tosylates 1b erneut untersucht. Wegen der Ähnlichkeit der isomeren Ketone 3 und 5, die sich nur wenig in ihren NMR- und IR-Spektren unterscheiden, erwies sich die Analyse der Solvolyseprodukte als schwierig und erforderte einen relativ großen apparativen Aufwand⁴⁾. Eine gaschromatographische Trennung der cis-trans-isomeren Ketone 3 und 5 gelingt z.B. nur mit Hilfe der Kapillar-Gaschromatographie (50m-Äthylenglykolsuccinat Kapillarsäule).

Die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte des Cyclodecinyl-p-nitrobenzoates (1a) und des Tosylates 1b⁵⁾ zeigt die Tabelle.

Tabelle

Solvolyseprodukte von 5-Cyclodecinyl-p-nitrobenzoat (1a)
und 5-Cyclodecinyl-tosylat (1b). (Temp. 110°C)

5-Cyclodecinylderivat	Lösungsmittel Puffer: 2,6-Lutidin	Reaktionsprodukte
<u>1a</u>	50% EtOH	92% <u>3</u> + 8% <u>5</u>
<u>1a</u>	70% TFE	93% <u>3</u> + 7% <u>5</u>
<u>1a</u>	abs. TFE	96% <u>7</u> + 4% <u>8</u>
<u>1b</u>	80% EtOH	93% <u>3</u> + 7% <u>5</u>

Die Solvolysen von 1a und 1b verlaufen damit nicht unter ausschließlicher Bildung von Dekalon 3, sondern es entsteht in geringer Menge auch das Bicyclo [5.3.0.]decan-2-on (5). Die Produktzusammensetzung ist damit in der Tat die gleiche, die bei der Solvolyse des Octalinyltriflates 6 erhalten wurde³⁾. Damit wird der Verlauf der Solvolyse von 1a und 1b über Vinylkationen angezeigt und ist ein weiterer Hinweis auf die geringere Stabilität des Kations 4 im Vergleich zu dem sich bevorzugt bildenden Vinylkation 2³⁾.

Der Verlauf der Umlagerung über Vinylkationen wurde zusätzlich durch die Isolierung der Enoläther 7 und 8 bestätigt. Dazu wurde das Cyclodecinyl-p-nitrobenzoat 1a 10 Tage mit 2,6-Lutidin als Puffer in absol. Trifluoräthanol bei 110°C solvolysiert. Die direkte gaschromatographische Analyse zeigte, daß entsprechend den Solvolysen in den wässrigen Lösungsmitteln hier überwiegend der Enoläther 7 sowie 4% des Enoläthers 8 entstanden waren (Tabelle). Die Enoläther 7 und 8 sind außergewöhnlich säureempfindlich, schon mit Spuren verdünnter Salzsäure können sie in die entsprechenden Ketone 3 bzw. 5 zerlegt werden.

Literatur:

- 1) Vinylkationen 27. 26.Mitteil. L.Eckes und M.Hanack, Chem.Ber., im Druck.
- 2) M.Hanack, C.E.Harding und J.-L.Derocque, Chem.Ber., 105, 421 (1972).
- 3) M.J.Chandy, L.R.Subramanian und M.Hanack, Chem.Ber., 108, 2212 (1975).
- 4) Die Trennung und Identifizierung der Ketone 3 und 5 ist in Lit.3) beschrieben.
- 5) Das Tosylat 1b ist außergewöhnlich reaktionsfähig und kann durch Umsetzung von 5-Cyclodecinol mit Tosylchlorid in Pyridin nicht in reiner Form gewonnen werden, da es sich schon bei der Aufarbeitung zersetzt. Reines Tosylat 1b wird durch Reaktion von 5-Cyclodecinol mit Natriumhydrid und anschließende Umsetzung des Natriumalkoholates mit Tosylchlorid in absol. Äther bei 0°C erhalten.