

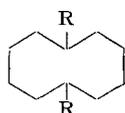
51. Valenzisomerisierung von Cyclodeca-1,5-dien

Cyclodecapolyene, 2. Mitteilung¹⁾

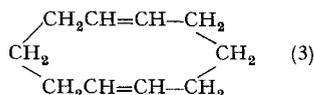
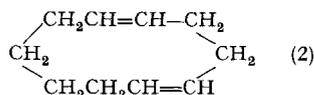
von C. A. Grob, H. Link und P. W. Schiess

(14. I. 63)

Wie seit längerer Zeit bekannt ist, führt der HOFMANN-Abbau der bis-quaternären Ammoniumbase (1a, X = OH) von bis-Dimethylamino-cyclodecan (1b) unterhalb 100° zu einer Cyclodecadien-Fraktion, welche bei der Hydrierung einheitliches Cyclodecan (CH₂)₁₀ liefert^{2) 3)}.



- (1) a) R = -NMe₃⁺X⁻
 b) R = -NMe₂
 c) R = -NMe₂O



Bei der Wiederholung dieser Reaktion bei etwas höherer Temperatur wurde, wie bereits kurz berichtet⁴⁾, beobachtet, dass eines der erwarteten Cyclodecadiene (2) und (3) eine thermisch induzierte Umlagerung erleidet. Zum gleichen Ergebnis führte der Abbau des bis-N-Oxids (1c) nach COPE. Da es sich um eine bei ungesättigten mittleren Ringen neuartige Reaktionsweise handelte, wurden beide Abbaureaktionen näher untersucht⁵⁾. Um insbesondere den Einfluss der Temperatur auf die Umlagerung aufzuklären, wurde die kürzlich von WITTIG⁶⁾ eingeführte Modifikation des HOFMANN-Abbaus bei tiefer Temperatur unter Verwendung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in die Untersuchung einbezogen.

Der HOFMANN-Abbau der *trans*- bzw. α -Form⁷⁾ der bis-quaternären Ammoniumbase (1a, X = OH) wurde zunächst bei 120–150° und 12 Torr in Polyäthylenglykol-Lösung durchgeführt und das in 70-proz. Ausbeute isolierte ölige Reaktionsprodukt durch Gas-Chromatographie in zwei Fraktionen A und B aufgetrennt. Die Fraktion A, 44% des Abbauproduktes, besass die Zusammensetzung C₁₀H₁₆ und zeigte im IR.-Spektrum starke Banden bei 6,1, 10,1 und 11,0 μ , was auf die Anwesenheit von monosubstituierten Vinylgruppen schliessen liess⁸⁾. Bei der Hydrierung über Platin ging Fraktion A unter Aufnahme von zwei Moläquivalenten Wasserstoff in eine ölige Verbindung C₁₀H₂₀ über, deren IR.-Spektrum die Bande einer Methylgruppe bei 7,24 μ

¹⁾ 1. Mitteilung: Helv. 43, 1546 (1960).

²⁾ W. HÜCKEL, A. GERCKE & A. GROSS, Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 563 (1933).

³⁾ P. A. PLATTNER & J. HULSTKAMP, Helv. 27, 220 (1944).

⁴⁾ C. A. GROB & P. W. SCHIESS, Angew. Chem. 70, 502 (1958).

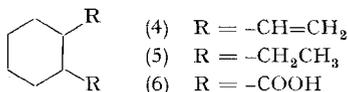
⁵⁾ Vgl. Dissertation P. W. SCHIESS, Basel 1958.

⁶⁾ G. WITTIG & R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. 672, 102 (1958); G. WITTIG & T. F. BURGER, *ibid.* 632, 85 (1960).

⁷⁾ Zur Konfiguration vgl. E. HUBER & J. D. DUNITZ, Helv. 43, 760 (1960).

⁸⁾ R. N. JONES & C. SANDORFY in «Techniques of Organic Chemistry», Band IX, S. 247 (1956).

enthält. Die Ozonisierung der ungesättigten Fraktion A lieferte Formaldehyd und eine Dicarbonsäure $C_8H_{12}O_4$, welche mit *trans*-Hexahydrophthalsäure⁹⁾ (6) identisch war. Fraktion A ist somit die *trans*-Form von 1,2-Divinylcyclohexan (4) und das Hydrierungsprodukt *trans*-1,2-Diäthylcyclohexan (5).



Obige Fraktion B war uneinheitlich und veränderte sich allmählich bei der Temperatur der gas-chromatographischen Trennung. Sie wurde daher während zwei Stunden auf 200° erhitzt und dann nochmals einer Trennung durch Gas-Chromatographie unterworfen. Die erste Fraktion, B_1 , ca. 8% des Abbauproduktes, besass die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$. Das IR.-Spektrum zeigte grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von *trans*-1,2-Divinylcyclohexan. Insbesondere waren die oben erwähnten Banden der Vinylgruppe in gleicher Lage und Intensität vorhanden, so dass es sich mit grosser Wahrscheinlichkeit um die *cis*-Form des 1,2-Divinylcyclohexans (4) handelt. Wegen Materialmangels musste die weitere Untersuchung unterbleiben.

Die zweite Fraktion, B_2 , war immer noch uneinheitlich, liess sich aber nach der Hydrierung durch Gas-Chromatographie in Cyclodecan (ca. 39%) sowie in *cis*- und *trans*-Dekalin (ca. 5% bzw. 4%) auftrennen. Die Identifizierung mit authentischen Proben dieser Substanzen erfolgte mittels der IR.-Spektren und der Retentionszeiten.

Ein analog durchgeführter Abbau mit der *cis*- bzw. β -Form⁷⁾ der bis-quaternären Ammoniumbase von (1a, X = OH) ergab ebenfalls ein öliges Diengemisch in 70-proz. Ausbeute, dessen Zusammensetzung mit dem aus dem *trans*-Isomeren erhaltenen weitgehend übereinstimmte.

Anders verlief der Abbau der *trans*-Form des bis-quaternären Ammoniumsalzes (1a) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak nach WITTIG⁶⁾. In diesem Fall zeigte das IR.-Spektrum des öligen Abbauproduktes nur Spuren von 1,2-Divinylcyclohexan (4) an. Es war aber eine starke, für *trans*-Olefine charakteristische Bande bei $10,20 \mu$ vorhanden, nicht aber diejenige eines *cis*-Olefins in der $13,5$ bis 15μ Region^{8) 10)}. Die Hydrierung des Abbauproduktes lieferte unter Aufnahme von zwei Moläquivalenten Wasserstoff Cyclodecan nebst Spuren (ca. 1%) von 1,2-Diäthylcyclohexan. Das Produkt des tief-Temperatur HOFMANN-Abbaus muss somit fast ausschliesslich aus den *trans*-Cyclodeca-1,5- und -1,6-dienen (2) bzw. (3) bestanden haben.

Durch Stehen bei -5° während 2 Wochen sowie bei 22° während 2 Tagen wurde das Abbauprodukt nicht verändert. Einstündiges Erhitzen auf 70° bewirkte aber bereits eine deutliche Zunahme der Vinylbanden im IR.-Spektrum, was auf beginnende Isomerisierung hinwies. Diese war nach drei Tagen bei 70° beendet. Die Zusammensetzung des Produktes entsprach nun weitgehend derjenigen des normalen HOFMANN-Abbauproduktes, nämlich ca. 44% *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (4) sowie ca. 55% bei 70° nicht isomerisierbaren Cyclodecadiene.

⁹⁾ C. C. PRICE & M. SCHWARZ, J. Amer. chem. Soc. 62, 2891 (1940).

¹⁰⁾ Z. B. weist *trans*-Cyclodecan eine typische Bande bei $10,22 \mu$, *cis*-Cyclodecan eine solche bei $14,17 \mu$ auf (A. T. BLOMQUIST, R. E. BURGE & A. C. SUCSV, J. Amer. chem. Soc. 74, 3636 (1952)).

Im weiteren wurden die *trans*- und *cis*-Formen von 1,6-bis-Dimethylaminocyclodecan (1b) in die entsprechenden bis-N-Oxide (1c) übergeführt und bei 120° bis 150° und 12 Torr den Bedingungen des COPE-Abbaus unterworfen. Aus dem in 80-proz. Ausbeute erhaltenen Reaktionsprodukt der *trans*-Form von (1c) konnte durch präparative Gas-Chromatographie eine einheitliche Fraktion A abgetrennt werden. Diese war mit dem obigen *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (4) identisch und stellte ca. 43% des Abbauproduktes dar. Die zweite Fraktion, B (ca. 57%), bestand aus mindestens drei Komponenten. Das IR.-Spektrum dieser Fraktion wies eine starke Bande bei 10,25 μ (*trans*-Olefin) und eine schwache Bande bei 14,5 μ (*cis*-Olefin) auf. Bei der Hydrierung entstand unter Aufnahme von 1,90 Moläquivalenten Wasserstoff hauptsächlich Cyclodecan (51%) nebst kleinen Mengen von *cis*- und *trans*-Dekalin. Fraktion B muss somit Cyclodecadiene nebst wenig Octalin enthalten haben.

Ein analoger Abbau mit der *cis*-Form des bis-N-Oxids (1c) ergab ein Produkt, dessen Zusammensetzung jenem der *trans*-Form entsprach. Die Resultate der drei Abbaumethoden sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Prozentuale Zusammensetzung^{a)} des hydrierten Abbauproduktes des *trans*-bis-quaternären Ammoniumsalzes (1a) und des *trans*-N-Oxids (1c)

Verbindung	Abbaumethode	Temperatur	Cyclodecan	Diäthylcyclohexan		Decalin	
				<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
<i>trans</i> (1a)	HOFMANN	120–150° ^{b)}	46	1	44	5	4
		nachträglich 200°	39	8	44	5	4
<i>trans</i> (1a)	HOFMANN modifiziert nach WITTIG	–33°	99	–	1	–	–
		nachträglich 70°	55	1	44	–	–
<i>trans</i> (1c)	COPE	120–150° ^{b)}	51	–	43	2	4

a) planimetrisch aus der Gas-Chromatographie-Kurve bestimmt; totale Fläche unter der Kurve = 100%.

b) bei 12 Torr

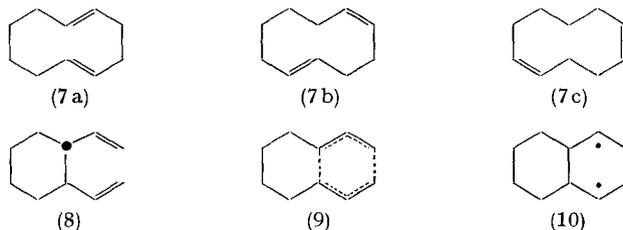
Diskussion. – Wie diese Versuche zeigen, hängt die Zusammensetzung des Abbauproduktes der bis-quaternären Ammoniumbasen (1a, X = OH) von der Reaktionstemperatur ab. Bei tieferer Temperatur entsteht fast ausschliesslich ein Cyclodecadien-Gemisch, wie aus der Isolierung von Cyclodecan nach der Hydrierung hervorgeht. Oberhalb 70° gehen ca. 44% des Diengemisches in *trans*-1,2-Divinylcyclohexan über, eine Isomerisierung, welche spontan eintritt, wenn der Abbau nach HOFMANN oder COPE bei höherer Temperatur erfolgt. Da nun, wie eingangs erwähnt, sowohl HÜCKEL²⁾ als auch PLATTNER³⁾ den HOFMANN-Abbau unterhalb 100° und unter sofortiger Entfernung des Diengemisches im Hochvakuum durchführten, ist verständlich, dass dabei keine Isomerisierung beobachtet wurde.

Von den durch HOFMANN- oder COPE-Abbau erhältlichen Cyclodeca-1,5- und -1,6-dienen besitzt nur das erstere (2) die strukturellen Voraussetzungen zur Isomerisierung zu 1,2-Divinylcyclohexan (4). Thermische Reaktionen dieser Art sind charak-

teristisch für *acyclische* 1,5-Diene, wie COPE in einer Reihe von Arbeiten gezeigt hat¹¹⁾. Die vorliegende Isomerisierung von Cyclodeca-1,5-dien (2) unterscheidet sich aber von diesen Fällen durch die wesentlich tiefere Temperatur, bei welcher sie eintritt, ein Umstand, welcher auf die besonderen sterischen Verhältnisse in diesem cyclischen Dien zurückgeführt werden kann.

Cyclodeca-1,5-dien (2) kann in drei geometrisch isomeren Formen auftreten, nämlich in einer *trans/trans*-, einer *cis/trans*- und einer *cis/cis*-Form, wie in den schematischen Formelbildern (7a), (7b) und (7c) zum Ausdruck kommt. Beim modifizierten HOFMANN-Abbau entsteht auf Grund des IR.-Spektrums des Reaktionsgemisches nur die *trans/trans*-Form (7a). Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestützt, dass sowohl der HOFMANN- als auch der COPE-Abbau von Monoaminocyclodecan-Derivaten praktisch ausschliesslich zu *trans*-Cyclodecen führen¹²⁾.

An Molekelmodellen erscheint das *trans/trans*-Dien (7a) infolge der gegenseitigen Behinderung der Wasserstoffatome erheblich gespannt. Ferner werden die trigonalen Kohlenstoffatome 1 und 6 derart aufeinandergepresst, dass es zwischen ihnen zu einer bindenden Wechselwirkung kommen kann. Zudem ist ersichtlich, dass die günstigste Konstellation des Diens (7a) zur *trans*-Form des 1,2-Divinylcyclohexans (8) führen muss. Ob aber die Bildung der C1-C6-Bindung und die Spaltung der C3-C4-Bindung synchron gemäss Übergangszustand (9) verlaufen oder ob ein Diradikal (10) als echtes Zwischenprodukt auftritt¹³⁾, kann auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials über COPE-Umlagerungen nicht entschieden werden.



Für solche in einer Richtung verlaufenden und nur auf Umgruppierung von π - und σ -Elektronen beruhenden Strukturwechsel haben wir die Bezeichnung Valenzisomerisierung vorgeschlagen⁴⁾. Treibende Kraft der Umwandlung von *trans/trans*-Cyclodeca-1,5-dien (7a) in *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (8) ist zweifellos die bei ihrem Ablauf eintretende Abnahme der sterischen Spannung.

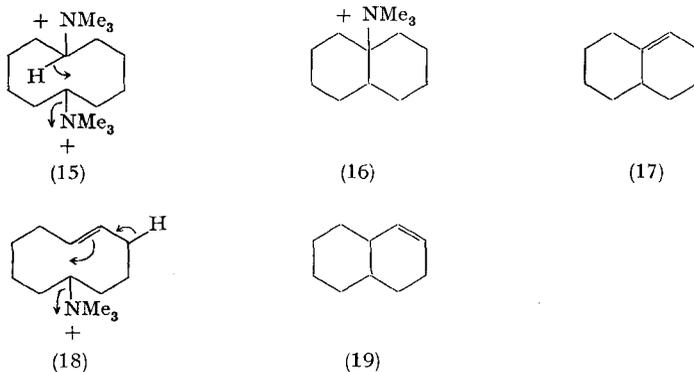
Nachträgliches Erhitzen des Produktes aus dem gewöhnlichen HOFMANN-Abbau auf 200° lieferte ca. 8% einer Verbindung, welche als die *cis*-Form des 1,2-Divinylcyclohexans (4) angesehen wurde. Wie Kalottenmodelle zeigen, entsteht diese Verbindung am ehesten aus der *cis/trans*-Form des Cyclodeca-1,5-diens (7b). Dieses Isomere wird möglicherweise in geringer Menge beim HOFMANN-Abbau bei 120–150°

¹¹⁾ Vgl. z. B. H. LEVY & A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. 66, 1684 (1944), sowie frühere Arbeiten von A. C. COPE.

¹²⁾ A. C. COPE, D. C. McLEAN & N. A. NELSON, J. Amer. chem. Soc. 77, 1628 (1955).

¹³⁾ Der Übergang des Diradikals (10) (Singlett-Zustand) in Divinylcyclohexan (8) oder in Cyclodeca-1,5-dien (7a) stellt eine homolytische Fragmentierung dar und ist charakteristisch für 1,4-Diradikale; vgl. C. A. GROB & F. OSTERMAYER, Helv. 45, 1119 (1962), ferner R. CRIGEE, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 665 (1935).

HOFMANN-Eliminierung zu Trimethylammonio-cyclodecen-(5) (18) eintritt und dass anschliessend unter transannularer Beteiligung der Doppelbindung in (18) durch Eliminierung *cis*- und *trans*- Δ^2 -Octalin (19) entstehen.



Schliesslich ist hervorzuheben, dass der Abbau der *cis*- und *trans*-Form sowohl der bis-quaternären Ammoniumbase (1a, X = OH) als auch des bis N-Oxids (1c) zu einem sehr ähnlichen Gemisch von Reaktionsprodukten führt. Daraus muss geschlossen werden, dass im flexiblen Cyclodecanring der Übergangszustand der *anti*-1,2-Eliminierung (20) des HOFMANN-Abbaus und jener der *syn*-1,2-Eliminierung (21) des COPE-Abbaus mit gleicher Leichtigkeit erreicht wird.



Wir danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, für einen Forschungskredit.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf einem KOFLER-Block bestimmt und sind korrigiert. Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.

Die gas-chromatographischen Gemischanalysen und Trennungen erfolgten auf dem leicht abgeänderten Modell «Aerograph» der WILKENS Instrument Inc., Berkeley. Es wurde bei einer Temperatur von 150° mit Helium als Trägergas gearbeitet. Die verwendeten Kolonnen hatten eine Länge von 3 m bei einem Durchmesser von 5 mm. Als Füllmaterial wurde Firebrick 40–70 mesh, beladen mit 40% Siliconöl DC 202 bzw. Polyäthylenglykol «Carbowax 1540», verwendet. Optimale Trennung wurde bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 30–40 ml/Min. erreicht, wozu ein Druck von 500–700 Torr nötig war. Pro Arbeitsgang konnten 50–70 mg Substanz getrennt werden. Sämtliche Fraktionen wurden vor der Weiterverarbeitung destilliert, um sie von allfällig mitgerissenem Säulenmaterial abzutrennen. Für grobe Auftrennungen wurde eine präparative Kolonne von 10 mm auf 1,5 m verwendet, auf welcher in einem Arbeitsgang bis zu 400 mg Material getrennt werden konnten. Die Zusammensetzung der Gemische wurde aus dem Flächeninhalt der einzelnen Komponenten zugeordneten Banden bestimmt. Die Flächen wurden berechnet aus dem Produkt von Halbwertsbreite mal Höhe der Bande.

Trans- bzw. α -1,6-Bis-dimethylamino-cyclodecan (1b). – a) Aus *trans*- bzw. α -1,6-Diaminocyclodecan. 17,0 g (0,1 Mol) α -Diamin¹⁾ wurden unter Eiskühlung sorgfältig in 55 ml (0,5 Mol) 85-proz. Ameisensäure gelöst. Nach Zutropfen von 40 ml (0,25 Mol) 38-proz. Formalinlösung

wurde 6 Stunden unter Rückfluss gehalten, nach dem Abkühlen mit 18 ml konz. Salzsäure versetzt und im Vakuum zur Trockne verdampft. Die Base wurde mit 50-proz. Kalilauge in Freiheit gesetzt und mit Äther extrahiert. Das auf diese Weise erhaltene gelbe Öl wurde im Vakuum destilliert: Sdp. 150–154°/11 Torr. Das farblose Destillat, 17,2 g (76%), erstarrte langsam beim Stehen. Smp. 27–29°. Zur Analyse wurde eine Probe bei 145–150°/11 Torr im Kugelrohr redestilliert. $n_D^{22,5} = 1,4874$.

$C_{14}H_{30}N_2$ (226,40) Ber. C 74,27 H 13,36% Gef. C 74,22 H 13,33%

Dihydrobromid. Aus der alkoholischen Lösung der Base mit 48-proz. wässriger HBr ausgefällt. Aus Äthanol farblose Nadeln, Smp. 245–247°.

$C_{14}H_{32}N_2Br_2$ (388,25) Ber. C 43,31 H 8,31 Br 41,17% Gef. C 43,44 H 8,37 Br 41,04%

b) *Aus trans- bzw. α -1,6-Bis-dimethylamino-cyclodeca-3,8-dien*¹⁾. 8,9 g dieses Diamins wurden in 15 ml Feinsprit gelöst, mit 120 ml Wasser und mit 7,5 ml konz. Salzsäure unter Eiskühlung versetzt. Die schwach saure Lösung wurde mit 300 mg Platinoxid hydriert, wobei sie innert 8 Std. zwei Mol. Wasserstoff aufnahm. Die filtrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft. Mit 50-proz. Kalilauge wurde die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 8,9 g (98%) farbloses Öl, das beim Stehen kristallisierte. Es erwies sich als identisch mit dem oben erhaltenen α -1,6-Bis-dimethylamino-cyclodecan (1b).

cis- bzw. β -1,6-Bis-dimethylamino-cyclodecan (1b). 15,7 g β -Diamin¹⁾³⁾ wurden sorgfältig bei 0° in 51 ml 85-proz. Ameisensäure gelöst und nach Zutropfen von 37 ml 38-proz. Formalinlösung 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 17 ml konz. Salzsäure wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft und die Base nach Versetzen des Rückstandes mit 50-proz. Kalilauge in Äther aufgenommen. Das neben wenig gasförmigem Trimethylamin erhaltene dunkelbraune Öl wurde im Vakuum destilliert: 15,5 g (74%) farbloses Öl. Sdp. 154–158°/11 Torr; $n_D^{22} = 1,4880$.

Aus einer Lösung in Isopropanol wurde die Base mit 48-proz. wässriger HBr als *Dihydrobromid* ausgefällt. Aus Isopropanol farblose, rechteckige Blättchen, Smp. 244–245° (Misch-Smp. mit dem α -Dihydrobromid: 225–230°).

$C_{14}H_{32}N_2Br_2$ (388,25) Ber. C 43,31 H 8,31 Br 41,17% Gef. C 43,50 H 8,45 Br 40,99%

α - bzw. *trans-Cyclodecan-1,6-bis-trimethylammoniumjodid* (1a, X = J). 5,0 g α -Dimethylamin (1b) wurden in 25 ml Methanol gelöst und bei 0° mit 6 ml Methyljodid versetzt. Nach 48stdg. Stehen bei 23° waren 10,7 g (96%) Dimethojodid in farblosen Kristallen ausgefallen. Smp. > 300° (Lit.: Smp. 305–320° u. Zers.³⁾).

Dipikrat. Aus Wasser rechteckige, gelbe Plättchen, Smp. 249–251°.

$C_{28}H_{40}O_{14}N_8$ (712,66) Ber. C 47,19 H 5,66 N 15,72% Gef. C 47,19 H 5,81 N 16,00%

β - bzw. *cis-Cyclodecan-1,6-bis-trimethylammoniumjodid* (1a, X = J). Zu einer Lösung von 5,0 g β -Dimethylamin (1b) in 25 ml Methanol wurden bei 0° 6 ml Methyljodid getropft. Nach 48 Std. bei 23° waren 10,9 g (97%) Dimethojodid ausgefallen. Smp. > 300° (Lit.: Smp. 310–330° u. Zers.³⁾). Eine Probe wurde in das in Wasser schwer lösliche *Dipikrat* übergeführt. Aus Wasser lange, gelbe Nadeln, Smp. 271–273°.

$C_{28}H_{40}O_{14}N_8$ (712,66) Ber. C 47,19 H 5,66 N 15,72% Gef. C 47,17 H 5,61 N 15,84%

Pyrolyse der quaternären Ammoniumbasen (1a, X = OH). – a) α - bzw. *trans-Form*. Das aus 5,0 g Dimethylamin entstandene rohe α - bzw. *trans-Methojodid* (1a, X = J) wurde in 100 ml destilliertem Wasser gelöst und mit frisch gefälltem, neutral gewaschenem Silberoxid (aus 14,7 g Silbernitrat) versetzt. Nach 2stdg. Schütten wurde vom Bodenkörper abfiltriert, das Filtrat im Vakuum bei 40° auf 20 ml eingengt und mit wenig Wasser in einen 50 ml CLAISEN-Kolben gespült. Um während der Pyrolyse eine homogene Lösung zu gewährleisten, wurde mit 20 ml Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 600) versetzt. Die hellbraune Lösung wurde unter allmählicher Erwärmung im Ölbad bei 11 Torr weiter eingengt. Bei einer Badtemperatur von 120° begann unter starker Gasentwicklung farbloses Öl zu destillieren. Nachdem die Temperatur innert 90 Min. langsam auf 150° erhöht worden war, wurde das stark nach Trimethylamin riechende Destillat zwischen Wasser und Pentan verteilt. Aus der organischen Phase wurde nach Waschen mit 2N Salzsäure und Wasser 2,10 g (70%) farbloses Öl erhalten, das durch präparative Gas-Chromatographie in zwei Fraktionen aufgetrennt wurde.

Die erste Fraktion (44%) bestand aus reinem *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (4); $n_D^{20} = 1,4611$. IR.-Spektrum (Film): Vinyl-Banden bei 3,27 μ ν (C-H), 6,09 μ ν (C=C), 7,05 μ δ (C-H), 10,10/11,05 μ sowie Oberton letzterer Bande bei 5,5 μ δ (C-H)⁸.

$C_{10}H_{16}$ (136,23) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,41 H 12,03%

1,497 g der durch präparative Gas-Chromatographie erhaltenen zweiten Fraktion wurden im Bombenrohr 2 Std. auf 200° erhitzt. Nach Destillation des blassgelben Reaktionsproduktes wurden 1,251 g (83%) farbloses Öl erhalten; $n_D^{20} = 1,4880$. Durch Gas-Chromatographie konnte daraus wenig (8%) Kohlenwasserstoff abgetrennt werden, welcher wahrscheinlich *cis*-1,2-Divinylcyclohexan (4) darstellt. IR.-Spektrum (Film): Vinyl-Banden bei 3,27 μ ν (C-H), 6,09 μ ν (C=C), 7,05 μ δ (C-H), 10,10/11,05 μ δ (C-H)⁸, sowie Oberton letzterer Bande bei 5,5 μ .

$C_{10}H_{16}$ (136,23) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 87,96 H 11,54%

Das Isomerisierungsprodukt wurde in Feinsprit über Platin hydriert. Wasserstoffaufnahme 1,80 Mol. Nach Filtration wurde mit Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Aus der organischen Phase wurde in fast quantitativer Ausbeute ein farbloses Öl gewonnen, das im Gas-Chromatogramm vier Maxima zeigte. Diese konnten den folgenden Verbindungen zugeordnet werden:

1. Hydrierungsprodukt des vermutlichen *cis*-1,2-Divinylcyclohexans (8%). – 2. *trans*-Dekalin (4%). – 3. *cis*-Dekalin (5%). – 4. Cyclodecan (38%).

Die Fraktionen 2, 3 und 4 wurden durch ihre IR.-Spektren mit authentischen Substanzen identifiziert.

b) β - bzw. *cis*-Form. Das aus 5,0 g β -Dimethylamin erhaltene Methojodid (1a, X = J) wurde unter den gleichen Bedingungen wie das α -Isomere pyrolysiert und ergab ein farbloses Öl der gleichen Zusammensetzung. Ausbeute: 2,10 g (70%).

Abbau von α - bzw. *trans*-Cyclodecan-1,6-bis-trimethylammoniumbromid (1a, X = Br) mit KNH_2 in fl. NH_3 . 5,44 g (24 mMol) (1b) in 22 ml Methanol wurden bei -10° mit 2,9 ml Methylbromid versetzt. Nach 24 Stunden bei -10° waren 9,5 g (95%) des kristallinen Salzes (1a, X = Br) ausgefallen. Smp. > 300° (Zers.).

In einem auf -70° gekühlten 200-ml-Sulfierkolben, welcher mit Gaseinleitungsrohr, Kühler und Rührer versehen war, wurden unter Feuchtigkeitsausschluss ca. 100 ml trockener Ammoniak kondensiert. Unter Rühren wurden im Laufe von 30 Min. 2 g (51 mMol) blanke Kalium-Stücke aufgelöst und die Kaliumamid-Bildung durch Zusatz von einigen Kristallen Ferrinitrat beschleunigt. Nach etwa 2 Std. wurde das graue Reaktionsgemisch mit 7,1 g (17,1 mMol) des obigen Salzes (1a, X = Br) versetzt und mit 10 ml abs. Äther überschichtet. Nach 20stdg. Rühren wurde die Kühlung entfernt und der Ammoniak durch eine mit Äther gefüllte, gekühlte Vorlage verdunsten gelassen. Die Ätherlösungen des Reaktionsgefäßes und der Vorlage wurden vereinigt, mit 2N Salzsäure und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers hinterblieben 1,97 g (85%) Diengemisch als farbloses, übelriechendes Öl, Sdp. 72–76°/14 Torr. Das IR.-Spektrum des Destillats (75%) zeigte starke Banden der *trans*-Doppelbindung bei 3,30, 6,0 und 10,20 μ , aber keine deutlichen Banden zwischen 13,5 und 15 μ . Eine sehr schwache Bande bei 6,1 μ und eine schwache Schulter bei 11,0 μ wiesen auf eine vinylgruppenhaltige Verunreinigung hin.

270 mg Diengemisch nahmen über Platin in Äthanol-Äther 2,04 Moläquiv. Wasserstoff auf. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das erhaltene Öl im Kugelrohr bei 15 Torr und 80–84° Blocktemperatur destilliert. Das IR.-Spektrum (Film) war mit demjenigen von authentischem Cyclodecan identisch. Eine gas-chromatographische Analyse zeigte ca. 1% einer Verunreinigung an.

Isomerisierung des 1,5-Diens (2). Eine Probe des obigen Diengemisches wurde während 3 Tagen in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 70° erhitzt. Das IR.-Spektrum des Produktes war mit demjenigen einer Probe, welche zusätzlich 1 Tag bei 100° gehalten worden war, identisch und zeigte die starken Vinyl-Banden des *trans*-1,2-Divinylcyclohexans (vgl. oben). Durch präparative Gas-Chromatographie an Siliconöl auf Kieselgur bei 146° wurde zunächst reines *trans*-1,2-Divinylcyclohexan entsprechend 44% des Abbauproduktes abgetrennt. Die zweite Fraktion (56%) liess sich nicht weiter auftrennen. Bei der Hydrierung über Platin wurden 2 Moläquiv. Wasserstoff aufgenommen (berechnet auf $C_{10}H_{16}$). Durch Gas-Chromatographie und IR.-Spektrum wurde das Hydrierungsprodukt als Cyclodecan (99%) und 1,2-Diäthylcyclohexan (1%) identifiziert. Obige zweite Fraktion besteht somit aus 99% nicht isomerisierbaren Cyclodeca-1,5- und -1,6-dienen und

1% 1,2-Divinylcyclohexan. Das IR.-Spektrum einer Probe der zweiten Fraktion, welche zusätzlich während 2 Stunden auf 180° geheizt wurde, zeigte keine Änderung.

Bis-N-Oxid von α - bzw. trans-1,6-Bis-dimethylamino-cyclodecan (1c). 5,0 g α -Dimethylamin (1b) wurden in 20 ml Methanol gelöst, bei 0° mit 15 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt und 24 Stunden bei 22° stehengelassen. Während vier Stunden wurde bei 25° mit 100 mg Platinschwarz gerührt, um das überschüssige Peroxid zu zersetzen. Nach der Filtration wurde aus einem aliquoten Teil der blassgelben Lösung mit methanolischer Pikrinsäure das *Dipikrat* des N-Oxids ausgefällt (Ausbeute 85%). Dieses wurde zweimal aus Wasser umkristallisiert: gelbe Stäbchen, Smp. 191–195°.

$C_{26}H_{36}O_{16}N_8$ (716,61) Ber. C 43,58 H 5,06 N 15,64% Gef. C 43,74 H 5,03 N 15,89%

Bis-N-Oxid von β - bzw. cis-1,6-Bis-dimethylamino-cyclodecan (1c). Die Herstellung aus dem β -Dimethylamin (1b) erfolgte gleich wie beim α -Isomeren. – Das in Methanol hergestellte *Dipikrat* wurde aus Wasser umkristallisiert. Blassgelbe prismatische Kristalle, Smp. 217–219°.

$C_{26}H_{36}O_{16}N_8$ (716,61) Ber. C 43,58 H 5,06 N 15,64% Gef. C 43,74 H 5,29 N 15,84%

Pyrolyse des α - bzw. trans-N-Oxids (1c). Die obige Lösung des aus 5,0 g Dimethylamin entstandenen N-Oxids wurde bei 12 Torr zu einem dicken Sirup eingeeengt und mit wenig Wasser in einen 50-ml-CLAISEN-Kolben gespült. Um die Ausscheidung von festem N-Oxid zu verhindern, wurden 20 ml Polyäthylenglykol (Mol.-Gew. 600) zugegeben und bei 11 Torr in einem Ölbad langsam erwärmt, wobei der Rest des Wassers abdestillierte. Bei 120° begannen sich im Kühler farblose ölige Tropfen zu kondensieren. Nach 90 Min., während welchen die Badtemperatur langsam von 120° auf 140° erhöht wurde, war die Pyrolyse beendet. Der Inhalt der auf 0° gehaltenen Vorlage und der Kühlfalle wurde mit Wasser und Pentan in einen Scheidetrichter gespült. Die wässrige Phase wurde mit HCl gegen Methylorange neutralisiert und verbrauchte 34 mVal (76%) Säure. Die organische Schicht wurde mit 2N Salzsäure und Wasser gewaschen. Sie ergab nach dem Trocknen über Natriumsulfat 2,40 g (80%) farbloses Öl. – Durch Gas-Chromatographie auf einer Siliconölkolonne wurde eine erste Fraktion von trans-1,2-Divinylcyclohexan (43%) abgetrennt. Die zweite Fraktion war uneinheitlich und nahm bei der Hydrierung in Feinsprit über Platin 1,90 Moläquiv. Wasserstoff auf (berechnet auf $C_{10}H_{16}$). Das in fast quantitativer Ausbeute als farbloses Öl erhaltene Hydrierungsprodukt zeigte im Gas-Chromatogramm vier Banden, die den folgenden Verbindungen zugeordnet werden konnten:

1. Kohlenwasserstoff (1%) mit demselben Rf-Wert wie das Hydrierungsprodukt des vermutlichen cis-1,2-Divinylcyclohexans. Es handelt sich daher wahrscheinlich um cis-1,2-Diäthylcyclohexan. – 2. trans-Dekalin (4%). – 3. cis-Dekalin (2%). – 4. Cyclodecan (51%).

Die Substanzen 2, 3 und 4 wurden durch präparative Gas-Chromatographie abgetrennt und durch Vergleich ihrer IR.-Spektren mit denjenigen von authentischem Material identifiziert.

Pyrolyse des β - bzw. cis-N-Oxids (1c). Die Reaktion erfolgte wie beim α -Isomeren in einer Lösung von Polyäthylenglykol. Die Zersetzung begann bei 11 Torr Druck und einer Badtemperatur von 120° und war nach 90 Min. bei 140° beendet. Ausgehend von 5,0 g β -Dimethylamin (1b) wurde aus dem Destillat durch Extraktion mit Pentan 2,34 g (78%) farbloses Öl erhalten, welches die gleiche Zusammensetzung wie das Pyrolyseprodukt des α -Isomeren zeigte. Im wässrigen Teil verblieben 34 mVal (76%) Dimethylhydroxylamin.

Ozonisierung von trans-1,2-Divinylcyclohexan (4). 450 mg Dien wurden in 8 ml Chloroform gelöst. Durch die Lösung wurde während 25 Minuten bei –30° Ozon geleitet, bis die blaue Farbe bestehen blieb. Die klare Lösung des Ozonids wurde zu 20 ml Wasser von 95° getropft, so dass das Chloroform laufend abdestillierte, und das Destillat 6 Std. mit 20 ml gesättigter wässriger Dimedonlösung geschüttelt. Nach Entfernung des Chloroforms im Vakuum wurde die wässrige Suspension filtriert und der farblose Niederschlag, 41 mg vom Smp. 191–193°, aus Methanol/Wasser kristallisiert. Lange, rechteckige Stäbchen, Smp. 193–194°. Ein zum Vergleich hergestelltes Formaldehyd-Dimedon-Derivat zeigte einen Smp. von 194–195°; Misch-Smp. 193–194°.

Die wässrige Lösung des hydrolysierten Ozonids wurde mit frisch gefälltem Silberoxid (aus 5 g Silbernitrat) versetzt. Unter Rühren wurden bei 90° 7,0 ml 1N Natronlauge zugetropft. Nach einer Stunde wurde abgenutscht und das Filtrat mit 12N Schwefelsäure auf Kongo angesäuert, wobei sich eine beträchtliche Menge CO_2 entwickelte. Die farblose Lösung wurde viermal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und ergaben nach dem Eindampfen 335 mg (61%) farblosen, kristallinen Rückstand, Smp.

228–231°. Dieser lieferte, aus Wasser kristallisiert, *trans*-Hexahydrophthalsäure vom ungefähren Äquivalentgewicht 90 als farblose Prismen, Smp. 230–231°. Misch-Smp. mit authentischer *trans*-Hexahydrophthalsäure⁹⁾: 228–230°.

$C_8H_{12}O_4$ (172,18) Ber. C 55,81 H 7,02% Gef. C 56,16 H 6,84%

Hydrierung von trans-1,2-Divinylcyclohexan (4). Das Dien (4) wurde in Feinsprit über Platin hydriert, wobei es 2,02 Moläquivalente Wasserstoff aufnahm. Die Lösung wurde filtriert und zwischen Pentan und Wasser verteilt. Die organische Phase lieferte nach dem Eindampfen *trans*-1,2-Diäthylcyclohexan als farbloses, gas-chromatographisch einheitliches Öl. $n_D^{21} = 1,4450$. IR.-Spektrum (Film): Banden bei 6,82 μ δ (C–H) aliphatisch; 6,90 μ δ (C–H) Cyclohexan; 7,24 μ δ (C–H) Methyl.

$C_{10}H_{20}$ (140,26) Ber. C 85,63 H 14,37% Gef. C 85,84 H 14,57%

SUMMARY

The products isolated from the HOFMANN degradation of *trans* and *cis* 1,6-bis-trimethylammonio-cyclodecane (1a) depend on the reaction temperature. When carried out below 100° or when WITTIG's low-temperature modification, *i.e.* with KNH_2 in liquid ammonia, is employed, cyclodeca-1,5- and -1,6-dienes are formed almost exclusively, as shown by their hydrogenation to cyclodecane. When heated above 70° cyclodeca-1,5-diene (2) undergoes valency isomerisation to 1,2-divinylcyclohexane (4). This compound is obtained directly in ca. 45% yield besides 46% of non-isomerisable cyclodeca-1,5- and -1,6-dienes when the HOFMANN elimination is carried out at 120–150°. In addition, ca. 9% of octalines are formed by a transannular elimination reaction. The COPE elimination reaction of the bis-N-oxide of *trans* and *cis* 1,6-bis-dimethylamino-cyclodecane (1c) at 120–150° affords a similar mixture of products containing ca. 43% of 1,2-divinylcyclohexane. The ease with which cyclodeca-1,5-diene undergoes valency isomerisation is attributed to the concomitant relief of strain and to the proximity of carbon atoms 1 and 6 in the *trans/trans* isomer.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

52. Herstellung von Anthrachinonderivaten aus dem DIELS-ALDER-Addukt von 1,4-Naphtochinon und 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlorcyclopentadien

von P. Kniel

(12. I. 63)

Durch DIELS-ALDER-Synthese und anschliessende Dehydrierung der Addukte wurden bisher aus 1,4-Naphtochinon und halogenierten 1,3-Dienen vorwiegend in β -Stellung kernhalogenierte Anthrachinonderivate hergestellt. So entsteht zum Beispiel aus 1,4-Naphtochinon und 2-Chlorbutadien das Addukt 2-Chlor-1,4,4a,9a-tetrahydroanthrachinon, welches bei der Dehydrierung 2-Chloranthrachinon liefert¹⁾. 1-Chloranthrachinon ist auf diesem Weg nicht erhältlich, weil zwischen 1,4-Naphtochinon und 1-Chlorbutadien keine Reaktion eintritt²⁾.

¹⁾ W. H. CAROTHERS, I. WILLIAMS, A. M. COLLINS & J. E. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. 53, 4206 (1931).

²⁾ D. D. COFFMAN & W. H. CAROTHERS, J. Amer. chem. Soc. 55, 2043 (1933).