

212. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

68. Mitteilung¹⁾.

Über die Reaktion von cis- und trans-Cycloundecen mit Perameisensäure

von V. Prelog und Valerie Boarland.

(10. X. 55.)

Die früheren Untersuchungen haben gezeigt, dass die stereoisomeren Cycloolefine mit 8²⁾, 9³⁾ und 10⁴⁾ Ringgliedern mit Perameisensäure zum Teil oder ausschliesslich unter Entstehung trans-anularer Diöle reagieren. In Fortsetzung dieser Arbeiten stellten wir die beiden stereoisomeren Cycloundecene her, um ihr Verhalten gegenüber Perameisensäure zu untersuchen.

Das trans-Cycloundecen (II) wurde inzwischen von *R. W. Fawcett & J. O. Harris*⁵⁾ und von *K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn & J. Schneider*⁶⁾ beschrieben. *Fawcett & Harris* stellten es aus Cycloundecanol durch Wasserabspaltung mit Phtalsäureanhydrid her, während *Ziegler* und Mitarb. aus Cycloundecanon über das Cycloundecyl-methyl-amin das Cycloundecyl-trimethylammonium-hydroxyd (I) bereiteten, das thermisch gespalten wurde. Das von uns verwendete Präparat wurde nach letzterem Verfahren erhalten und war in allen Einzelheiten mit dem beschriebenen Produkt identisch⁷⁾.

Zur Herstellung von cis-Cycloundecen (V) gingen wir von dem von *Fawcett & Harris* ebenfalls beschriebenen Cycloundecandion-(1,2) aus, dessen Bis-hydrason III durch Oxydation mit Quecksilber(II)-oxyd in siedendem Toluol⁸⁾ das bisher unbekannte Cycloundecin (IV) lieferte, welches durch sein IR.-Absorptionsspektrum (Fig. 1, Kurve 1) charakterisiert wurde. Die partielle Hydrierung der letzterwähnten Verbindung mit dem *Lindlar*-Katalysator⁹⁾ in Feinsprit führte zum cis-Cycloundecen, dessen IR.-Absorptionsspektrum in Fig. 1 (Kurve 2) wiedergegeben ist.

¹⁾ 67. Mitt. Helv. **38**, 1541 (1955).

²⁾ *A. C. Cope, S. W. Fenton & C. F. Spencer*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5885 (1952).

³⁾ *V. Prelog, K. Schenker & W. König*, Helv. **36**, 471 (1953).

⁴⁾ *V. Prelog & K. Schenker*, Helv. **35**, 2044 (1952).

⁵⁾ J. chem. Soc. **1954**, 2673.

⁶⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **589**, 122 (1954).

⁷⁾ Es besass u. a. ein IR.-Absorptionsspektrum, das mit demjenigen von *Ziegler* und Mitarb. veröffentlichten [*Liebigs Ann. Chem.* **589**, 155 (1954)] identisch war.

⁸⁾ Vgl. Helv. **35**, 1599, 1610 (1952).

⁹⁾ Helv. **35**, 446 (1952).

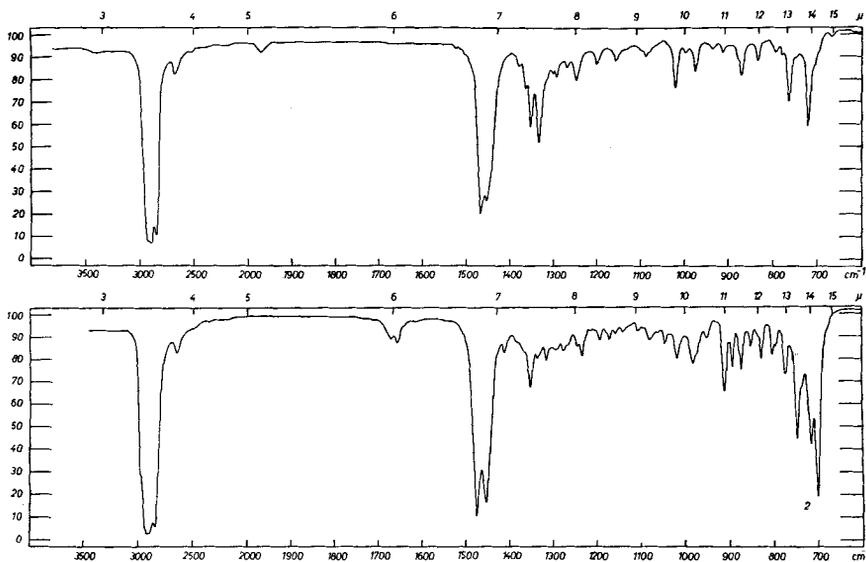


Fig. 1.

IR.-Absorptionsspektren in Substanz.

Kurve 1: Cycloundecin; Kurve 2: cis-Cycloundecen.

Aus dem *trans*-Cycloundecen entsteht durch Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd das *trans*-Cycloundecandiol-(1,2) (VI) vom Smp. 36–38°, Di-*p*-nitrobenzoat Smp. 139–140°, und aus dem *cis*-Cycloundecen das *cis*-Cycloundecandiol-(1,2) (VII) vom Smp. 105–106°, Di-*p*-nitrobenzoat Smp. 156–157°. Beide Diole wurden durch ihre IR.-Absorptionsspektren (vgl. Fig. 2, Kurven 1 und 2) charakterisiert.

Die Oxydation der beiden stereoisomeren Cycloundecene mit Perameisensäure führte zu komplizierten Reaktionsgemischen, die an Aluminiumoxyd chromatographiert wurden. Aus dem Reaktionsprodukt, welches sich bei der Oxydation des *trans*-Cycloundecens bildete, gelang es, folgende Verbindungen zu isolieren.

- a) Cycloundecanon;
- b) eine ölige Verbindung A, $C_{11}H_{20}O_2$, deren *p*-Nitrobenzoat bei 134–136° schmolz (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 1);
- c) eine Verbindung B, $C_{11}H_{20}O_2$, vom Smp. 67–69°, *p*-Nitrobenzoat Smp. 93–94° (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 2);
- d) eine Verbindung C, $C_{11}H_{20}O_2$, vom Smp. 78–79°, *p*-Nitrobenzoat Smp. 123–124° (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 3);
- e) ein Cycloundecandiol, $C_{11}H_{22}O_2$, vom Smp. 100–101° (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 3), Di-*p*-nitrobenzoat Smp. 210–211°.

Die analoge Aufarbeitung des Oxydationsproduktes von *cis*-Cycloundecen ergab neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial folgende Verbindungen:

a) die gleiche ölige Verbindung A, $C_{11}H_{20}O_2$, die sich auch aus dem *trans*-Isomeren bildete;

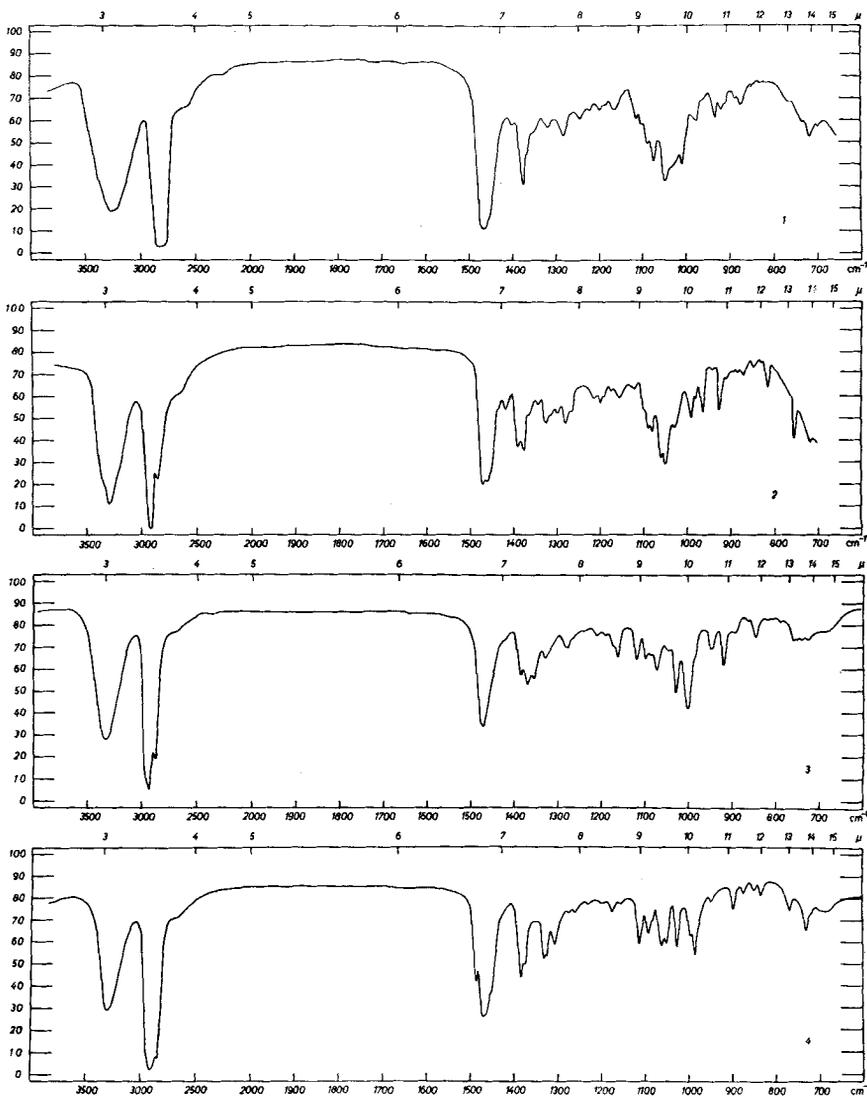


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektren in Nujol. Kurve 1: *trans*-Cycloundecandiol-(1,2); Kurve 2: *cis*-Cycloundecandiol-(1,2); Kurve 3: Cycloundecandiol-(1,x) aus *trans*-Cycloundecen; Kurve 4: Cycloundecandiol-(1,x) aus *cis*-Cycloundecen.

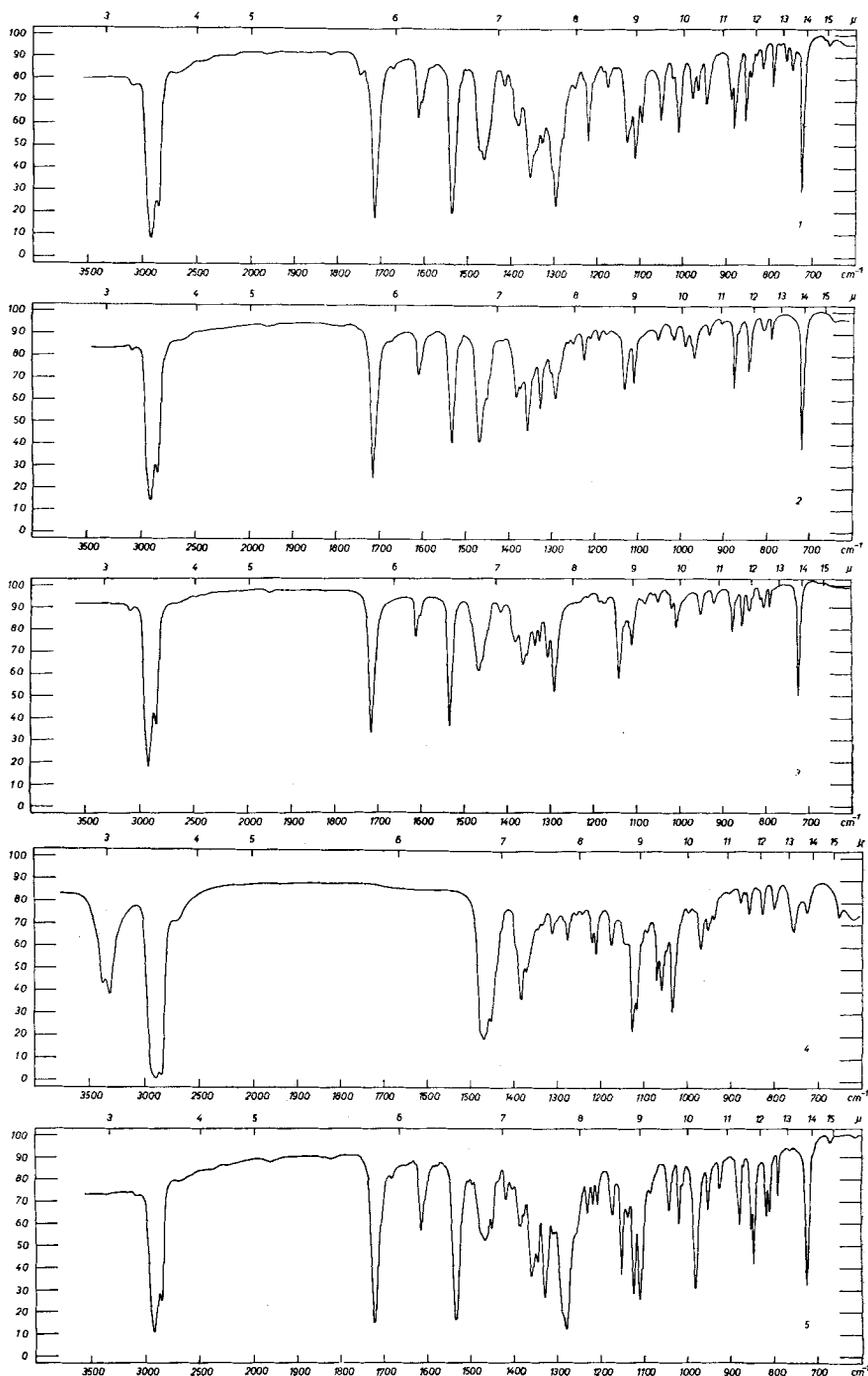


Fig. 3. IR.-Absorptionsspektren in Nujol. Kurve 1: p-Nitrobenzoat der Verbindung A; Kurve 2: p-Nitrobenzoat der Verbindung B; Kurve 3: p-Nitrobenzoat der Verbindung C; Kurve 4: Verbindung D; Kurve 5: p-Nitrobenzoat der Verbindung E.

b) eine neue Verbindung D, $C_{11}H_{20}O_2$, vom Smp. 72–73° (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 4);

c) die gleiche Verbindung C, $C_{11}H_{20}O_2$, vom Smp. 78–79°, die aus dem trans-Cycloundecen erhalten wurde;

d) eine neue Verbindung E, $C_{11}H_{20}O_2$ (?), deren p-Nitrobenzoat bei 140–141° schmolz (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 5);

e) ein Cycloundecandiol, $C_{11}H_{22}O_2$, vom Smp. 98–99° (IR.-Absorptionsspektrum Fig. 2, Kurve 4), Di-p-nitrobenzoat Smp. 136–137°.

Es ist hervorzuheben, dass die beiden durch Oxydation der Cycloundecene mit Perameisensäure gebildeten Cycloundecandiole – wie die Misch-Smp. der freien Alkohole und ihrer Di-p-nitrobenzoate sowie die IR.-Absorptionsspektren (vgl. Fig. 2) eindeutig zeigen – verschieden sind von den beiden stereoisomeren Cycloundecandiolen-(1,2) VI und VII. Andererseits konnten die 1,2-Diole in den Oxydationsgemischen, die bei der Oxydation der Cycloundecene mit Perameisensäure entstehen, nicht gefunden werden. Allem Anschein nach verläuft also diese Reaktion auch in der Cycloundecan-Reihe ebenso wie bei analogen 8-, 9- und 10-gliedrigen Verbindungen nicht normal, sondern transanular. Die niedrige Ausbeute an transanularen Diolen in der Cycloundecan-Reihe erlaubte uns bisher nicht, die gegenseitige Lage der Hydroxyle darin zu bestimmen; wir denken jedoch dies später nachzuholen.

Es ist bemerkenswert, dass der Hauptanteil der Oxydationsprodukte der Cycloundecene mit Perameisensäure aus isomeren Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_2$ besteht. Analoge Verbindungen $C_9H_{16}O_2$ und $C_{10}H_{18}O_2$ (3 Isomere) wurden schon in der Cyclononan-¹⁾ bzw. Cyclododecan-Reihe²⁾ beobachtet. Es handelt sich hier wahrscheinlich um bicyclische Oxyäther, deren Entstehung durch Einwirkung von 2 Mol Perameisensäure auf 1 Mol Cycloolefin plausibel durch die Reaktionsfolge X bis XIII erklärt werden kann.

Wie im Falle der Reaktion des Cyclododecylamins mit salpetriger Säure eindeutig gezeigt werden konnte, kann bei den mittleren Ringverbindungen nicht nur die Substitution, sondern auch die Elimination unter einer Hydrid-Verschiebung transanular³⁾ verlaufen. Bei der Öffnung eines 1,2-Epoxydes durch Säuren sollten durch transanulare Elimination ungesättigte Alkohole XI entstehen, welche offenbar sofort mit einer zweiten Molekel Perameisensäure weiter reagieren. Da die isolierten Verbindungen, soweit sie eingehender untersucht worden sind, nicht die Eigenschaften von 1,2-Epoxyden besitzen, so ist es naheliegend anzunehmen, dass es sich um bi-

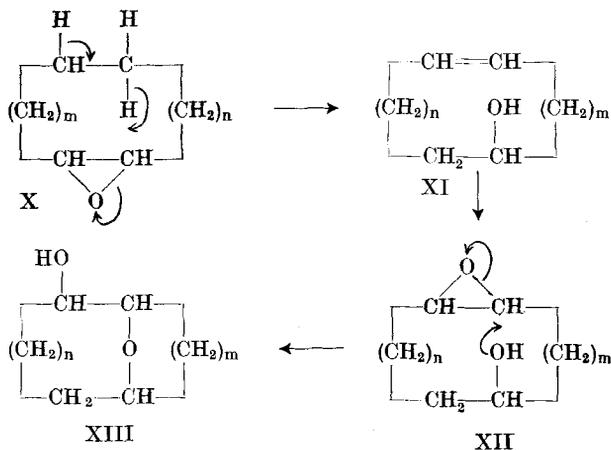
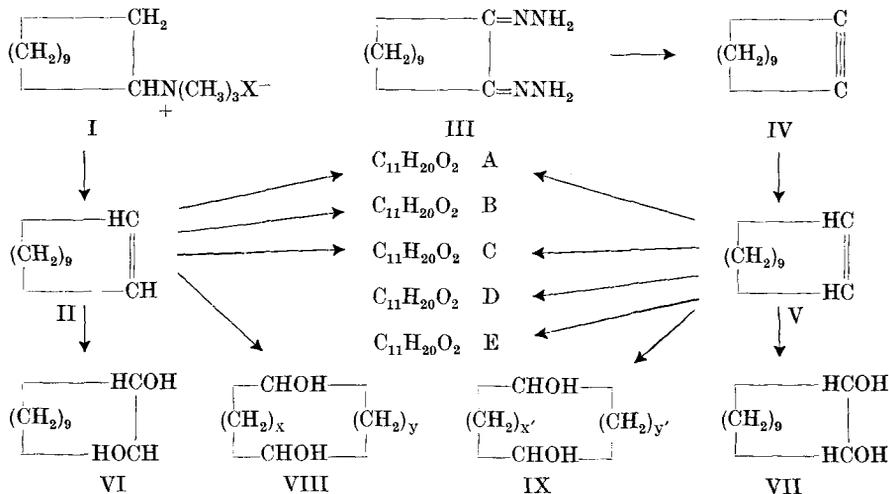
¹⁾ Helv. **36**, 471 (1953).

²⁾ Helv. **35**, 2044 (1952).

³⁾ V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By & J. Würsch, Helv. **38**, 1095 (1955).

cyclische Oxy-äther vom Typus XIII handelt, die sich durch eine neue transanulare Reaktion¹⁾ entweder durch Einwirkung der Säure auf die primär gebildeten Oxy-1,2-epoxyde XII oder auch direkt aus XI unter Einwirkung von Perameisensäure bilden.

Es ist zu erwarten, dass bei den erwähnten Reaktionen sowohl Strukturisomere als auch Stereoisomere entstehen, wodurch die Mannigfaltigkeit der isolierten Verbindungen eine Erklärung findet.



V. Boarland dankt den *Royal Commissioners for the Exhibition of 1851* für das Senior Studentship, welches ihr die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichte. Dem *Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für die Unterstützung.

¹⁾ Analoge Reaktionen, bei welchen statt des Hydroxyls die $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$ -Gruppe als Elektronendonator fungiert, wurden in der Caryophyllen-Reihe beobachtet: vgl. *A. Aebi, D. H. R. Barton & A. S. Lindsey, J. chem. Soc. 1953, 3124.*

Experimenteller Teil¹⁾.

Cycloundecyl-trimethyl-ammonium-jodid (I, X = J). Das Gemisch von 9,4 g Cycloundecanon und 20 g Methylamin in 40 cm³ Methanol wurde mit 1 g Raney-Nickel bei 100° und 80 atü Wasserstoff 20 Std. hydriert. Die übliche Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes ergab 6,1 g (61%) des farblosen, öligen Cycloundecyl-methylamins vom Sdp. 124–126°/12 mm. Dieses wurde in 20 cm³ abs. Methanol bei 0° unter Schütteln mit 4,7 g Methyljodid versetzt. Zu dem Reaktionsgemisch gab man weitere 4,7 g Methyljodid und eine Lösung von 1,86 g Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Methanol. Nach 2stündigem Stehen bei 0° tropfte man bei Zimmertemperatur nochmals 4,7 g Methyljodid und 1,86 g Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Methanol zu, worauf 3 Std. unter Rückfluss erwärmt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus 60 cm³ Wasser umkristallisiert. Man erhielt so 10,5 g (94%) farblose Plättchen vom Smp. 278–280°. Für die Analyse wurde aus Aceton-Methanol umkristallisiert; Smp. 288–289°.

C ₁₄ H ₃₀ NJ	Ber. C 49,55	H 8,91	N 4,13%
	Gef. „ 49,72	„ 9,08	„ 4,28%

trans-Cycloundecen (II). 10,5 g Cycloundecyl-trimethyl-ammonium-jodid in 80 cm³ Methanol wurden durch eine Kolonne aus 30 g Ionenaustauscher Amberlite I.R. 400 filtriert, die durch Waschen mit 10-proz. Natronlauge, Wasser und Methanol vorbehandelt worden war. Die Kolonne wurde darauf mit 80 cm³ Methanol nachgewaschen. Die dickflüssige Masse, die nach dem Eindampfen der methanolischen Filtrate zurückblieb, destillierte man mit freier Flamme. Das Destillat wurde in Pentan aufgenommen und mit verd. Salzsäure gewaschen. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Lösungsmittels durch eine Vigreux-Kolonne wurden 2,88 g (60%) trans-Cycloundecen als farbloses Öl vom Sdp. 88–90°/12 mm, n_D²⁰ = 1,4814, erhalten.

C ₁₁ H ₂₀	Ber. C 86,76	H 13,24%	Gef. C 86,58	H 13,24%
---------------------------------	--------------	----------	--------------	----------

trans-Cycloundecandiol-(1, 2) (VI). 100 mg trans-Cycloundecen gaben mit 190 mg Osmium(VIII)-oxyd in ätherischer Lösung, in Gegenwart von Pyridin, einen braunen Niederschlag, der auf übliche Weise verseift und aufgearbeitet wurde. Das resultierende braune Öl chromatographierte man an 3 g Aluminiumoxyd (Akt. II–III). Mit Äther-Methanol (10:1) wurden 55 mg eines farblosen Öls eluiert, welches langsam kristallisierte. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 90° destilliert; Smp. 36–38°.

C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Ber. C 70,92	H 11,90%	Gef. C 70,67	H 11,72%
--	--------------	----------	--------------	----------

IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 2, Kurve 1²⁾.

Das Di-p-nitrobenzoat kristallisierte aus wässrigem Methanol in farblosen Nadeln vom Smp. 139–140°.

C ₂₅ H ₂₈ O ₈ N ₂	Ber. C 61,97	H 5,83%	Gef. C 61,82	H 6,01%
---	--------------	---------	--------------	---------

Cycloundecandion-(1, 2). 16 g 2-Oxy-cycloundecanon-(1) wurden mit 36 g feingepulvertem Kupfer(II)-acetat in 230 cm³ 50-proz. Essigsäure 2½ Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab 12,8 g (80%) eines gelben Öls vom Sdp. 56–60°/0,1 mm, n_D²⁰ = 1,4683. Das Chinoxalin-Derivat, welches daraus bereitet wurde, schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 145–146°³⁾ und das Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon aus Chloroform-Äthylacetat umkristallisiert bei 285° (Zers.)³⁾.

Bishydrazon (III). 7,5 g Diketon wurden unter Eiskühlung mit 10 g wasserfreiem Hydrazin versetzt, gut vermischt und im zugeschmolzenen Rohr über Nacht auf 90° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde darauf auf –80° abgekühlt und mit etwas

¹⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die IR.-Absorptionsspektren wurden, wenn nichts anderes vermerkt ist, mit dem Perkin-Elmer-double-beam-Spektrographen aufgenommen.

²⁾ Aufgenommen mit dem Baird-double-beam-Spektrographen.

³⁾ R. W. Fawcett & J. O. Harris, J. chem. Soc. 1954, 2678, geben für das Chinoxalin-Derivat Smp. 145° an und für das 2,4-Dinitrophenylhydrazon Smp. 285–286°.

Petroläther versetzt. Die ausgefallenen Kristalle wurden rasch abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Ausbeute 3,7 g, Smp. 83–87°.

Cycloundecin (IV). 4,8 g Cycloundecandion-(1,2)-bishydraton wurden im Laufe einer ½ Std. einer Suspension von 10 g gelbem Quecksilber(II)-oxyd, 9 g Natriumsulfat und 0,5 g Kaliumhydroxyd in 120 cm³ Toluol zugegeben, die sich in starkem Sieden befand (Ölbad 150°). Die Suspension wurde energisch mit Vibro-Mischer gerührt und das gebildete Wasser in einem zwischen dem Reaktionsgefäß und dem Rückflusskühler eingeschalteten Wasserabscheider abgetrennt. Nachdem das ganze Bishydraton zugegeben worden war, erwärmte man noch 2 Std. unter Rühren, liess dann erkalten und filtrierte unter Zugabe von Celite. Der schwarze Niederschlag wurde mit Pentan gewaschen. Zu den vereinigten Filtraten gab man 28 cm³ Wasser und destillierte die Lösungsmittel durch eine Kolonne, wobei Toluol als niedrigsiedendes azeotropes Gemisch entfernt wurde. Die höher siedenden Anteile verdünnte man mit Pentan und filtrierte die Lösung durch 80 g Aluminiumoxyd (Akt. I). Die Säule wurde mit 600 cm³ Pentan nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurde das Pentan durch eine Kolonne abdestilliert und der farblose Destillationsrückstand dann im Kragenkolben bei 120–130° (Badtemperatur; 12 mm) rektifiziert. Es wurden so 1,13 g (34%) eines farblosen Öls, $n_D^{20} = 1,4875$, erhalten.

C₁₁H₁₈ Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,74 H 11,83%

Das in Substanz aufgenommene IR.-Absorptionsspektrum: Fig. 1, Kurve 1.

cis-Cycloundecen (V). 1,92 g Cycloundecin wurden in 16 cm³ Methanol mit 0,8 g Palladium-Blei-Calciumcarbonat-Katalysator nach Lindlar 80 Min. hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde mit Wasser versetzt und mit Pentan ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Pentans durch eine Kolonne wurden die höher siedenden Anteile in einem Kragenkolben bei 100° (Badtemperatur; 12 mm) destilliert. Ausbeute 1,73 g (90%) farbloses Öl, $n_D^{20} = 1,4820$.

C₁₁H₂₀ Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 86,61 H 13,31%

IR.-Absorptionsspektrum in Substanz: Fig. 1, Kurve 2.

cis-Cycloundecandiol-(1, 2) (VII). Aus 90 mg cis-Cycloundecen und 190 mg Osmium(VIII)-oxyd wurden auf übliche Weise 103 mg des kristallinen rohen Diols erhalten, welches man zur Analyse im Hochvakuum sublimierte: farblose Nadeln vom Smp. 105–106°.

C₁₁H₂₂O₂ Ber. C 70,92 H 11,90% Gef. C 70,75 H 11,72%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol¹⁾: Fig. 2, Kurve 2.

Das Di-p-nitrobenzoat schmolz nach Umlösen aus Chloroform-Methanol bei 156–157°.

C₂₅H₂₈N₂O₈ Ber. C 61,97 H 5,83 Gef. C 61,98 H 5,83%

Oxydation von trans-Cycloundecen mit Perameisensäure. 2,88 g trans-Cycloundecen wurden einem Gemisch von 45 cm³ Ameisensäure und 6 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugefügt und das Ganze auf 60° erwärmt. Nach einigen Min., als die heftige Reaktion, die bei dieser Temperatur begann, nachliess, wurde 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung und Verseifung des Reaktionsproduktes nach der früher veröffentlichten Vorschrift¹⁾ ergab 2,27 g eines viskosen braunen Öls, das an 100 g Aluminiumoxyd (Akt. II bis III) chromatographiert wurde. Es wurden dabei Fraktionen von je 50 cm³ aufgefangen.

Aus den Fraktionen 7–14 wurde auf übliche Weise das Cycloundecanon-2, 4-dinitrophenylhydrazon bereitet, welches nach Umkristallisieren aus Äthylacetat bei 147–148° schmolz.

C₁₇H₂₄O₄N₄ Ber. C 58,60 H 6,94% Gef. C 58,69 H 6,79%

Die öligen Fraktionen 15–28 wurden im Kragenkolben destilliert. Das erhaltene viskose Öl, das bei 100° (Badtemperatur; 0,01 mm) übergang, zeigte $n_D^{20} = 1,5865$.

C₁₁H₂₀O₂ Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,82 H 11,22%

¹⁾ Vgl. Helv. 35, 2050 (1952).

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat, mg	
1—6	Petroläther	28	ölig
7—14	Petroläther-Benzol	95	ölig
15—28	Benzol	625	ölig
29—40	Benzol-Äther	256	ölig
41—58	Äther und Äther-Methanol 49:1 .	553	krist.
59—60	Äther-Methanol 9:1	391	krist.
61—67	Methanol	138	ölig

Das p-Nitrobenzoat der Verbindung A, welches aus dem Öl auf übliche Weise bereitet wurde, schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 134—136°.

$C_{18}H_{23}O_5N$ Ber. C 64,85 H 6,95% Gef. C 64,81 H 6,96%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 1.

Die öligen Fraktionen 29—40 kristallisierten teilweise; es gelang jedoch nicht, daraus direkt eine kristalline Verbindung rein zu erhalten. Die Fraktionen wurden deshalb vereinigt und mit p-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin in p-Nitrobenzoat übergeführt, welches man an Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographierte. Den Hauptanteil bildete das p-Nitrobenzoat der Verbindung B, das nach Umlösen aus Methanol bei 93—94° schmolz und mit den p-Nitrobenzoaten der Verbindungen A und C eine Smp.-Erniedrigung gab.

$C_{18}H_{23}O_5N$ Ber. C 64,85 H 6,95% Gef. C 64,90 H 6,82%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 2.

Die kristallinen Fraktionen 41—58 wurden aus Petroläther umkristallisiert und bei 80° im Hochvakuum sublimiert. Die erhaltene Verbindung C schmolz bei 78—79°.

$C_{11}H_{20}O_2$ Ber. C 71,69 H 10,94% Gef. C 71,56 H 10,88%

Das p-Nitrobenzoat der Verbindung C schmolz nach Umkristallisieren aus Methanol bei 123—124°.

$C_{18}H_{23}O_5N$ Ber. C 64,85 H 6,95% Gef. C 64,56 H 6,81%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 3, Kurve 3.

Die kristallinen Fraktionen 59—60 wurden in wenig Chloroform gelöst und mit Petroläther versetzt, worauf das Cycloundecandecandiol-(1, x) in langen farblosen Nadeln auskristallisierte. Nach wiederholtem Umlösen aus Chloroform-Petroläther schmolz die Verbindung bei 100—101° und gab mit dem cis-Cycloundecandiol-(1,2) vom Smp. 105—106° eine starke Smp.-Erniedrigung.

$C_{11}H_{22}O_2$ Ber. C 70,92 H 11,90% Gef. C 70,92 H 11,85%

IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 3.

Das Di-p-nitrobenzoat des Diols bildete aus Äthylacetat Blättchen vom Smp. 210—211°.

$C_{25}H_{28}O_8N_2$ Ber. C 61,97 H 5,83% Gef. C 61,96 H 5,80%

Oxydation von cis-Cycloundecen mit Perameisensäure. 1,73 g cis-Cycloundecen wurden mit 3,6 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 27 cm³ Ameisensäure genau gleich wie das trans-Stereoisomere oxydiert. Das nach der Aufarbeitung und Verseifung erhaltene braune viskose Öl chromatographierte man an 60 g Aluminiumoxyd (Akt. II bis III), wobei Fraktionen von 30 cm³ getrennt aufgefangen wurden.

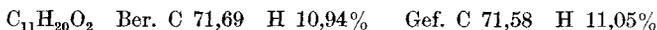
Das IR.-Absorptionsspektrum der Fraktionen 1—4 zeigte, dass es sich um das nichtungesetzte cis-Cycloundecen handelt.

Die Fraktionen 20—30 gaben bei der Destillation im Kragenkolben ein viskoses Öl, das bei 100° (Badtemperatur; 0,01 mm) überging: $n_D^{20} = 1,5830$. Das IR.-Absorptions-

spektrum zeigte, dass es sich um die Verbindung A handelt, die auch bei der Oxydation des trans-Cycloundecens mit Perameisensäure erhalten worden war. Dies wurde durch Überführung in das p-Nitrobenzoat vom Smp. 134–136° bestätigt, welches mit dem Vergleichspräparat keine Smp.-Erniedrigung gab.

Fraktion	Eluierungsmittel	Eluat, mg	
1—4	Petroläther	294	ölig
5—19	Petroläther-Benzol	33	ölig
20—30	Benzol:Äther 99:1	180	ölig
31—38	Benzol-Äther	65	krist.
39—44	Äther	63	ölig
45—53	Äther-Methanol 500:1	58	ölig
54—55	Äther-Methanol 49:1	156	ölig
56—57	Äther-Methanol 49:1	49	krist.
58—68	Methanol	127	ölig

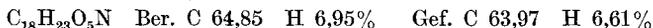
Aus den kristallinen Fraktionen 31–38 konnte durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum und Waschen mit Pentan die kristalline Verbindung D abgetrennt werden, welche bei 72–73° schmolz und mit der Verbindung C vom Smp. 78–79° eine Smp.-Erniedrigung gab.



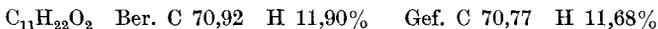
Das IR.-Absorptionsspektrum in Nujol, Fig. 3, Kurve 4, ist von demjenigen der Verbindung C verschieden.

Aus den öligen Fraktionen 45–53 wurde das p-Nitrobenzoat der Verbindung C bereitet. Dasselbe p-Nitrobenzoat konnte auch durch p-Nitrobenzoylierung der Fraktionen 54–55 und Chromatographieren an 10 g Aluminiumoxyd (Akt. II) erhalten werden. Die Identität der dabei aus den Benzol-Eluaten isolierten Verbindung mit dem p-Nitrobenzoat der Verbindung C wurde durch Misch-Smp. und IR.-Absorptionsspektren erwiesen.

Die Benzol-Äther-Eluate gaben beim wiederholten Umlösen aus Methanol hellgelbe Stäbchen vom Smp. 140–141°, die eine starke Smp.-Erniedrigung gaben, sowohl mit dem Di-p-nitrobenzoat des trans-Cycloundecandiols-(1,2) vom Smp. 139–140°, als auch mit demjenigen des Cycloundecandiols-(1, x) vom Smp. 136–137°, das bei der Oxydation von cis-Cycloundecen mit Perameisensäure entsteht (s. weiter unten). Das IR.-Absorptionsspektrum in Nujol (Fig. 3, Kurve 5) weist auf das p-Nitrobenzoat eines weiteren Oxy-äthers $E C_{11}H_{20}O_2$ hin, obwohl keine ganz gute Analyse erhalten werden konnte.

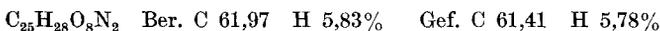


Die kristallinen Fraktionen 56–57 lieferten beim Umlösen aus Chloroform-Petroläther das Cycloundecandiol-(1, x), vom Smp. 98–99°, das sowohl mit cis-Cycloundecandiol-(1,2) vom Smp. 105–106°, als auch mit dem Cycloundecandiol-(1, x) vom Smp. 100–101° aus trans-Cycloundecen eine starke Smp.-Erniedrigung gab.



IR.-Absorptionsspektrum in Nujol: Fig. 2, Kurve 4.

Das Di-p-nitrobenzoat zeigt nach Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol den Smp. 136–137°.



Die IR.-Absorptionsspektren verdanken wir Herrn Prof. *H. H. Günthard*. Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die stereoisomeren Cycloundecene geben bei der Oxydation mit Perameisensäure hauptsächlich isomere bicyclische Oxy-äther $C_{11}H_{20}O_2$. Daneben entsteht aus jedem Stereoisomeren je ein Diol $C_{11}H_{22}O_2$. Diese letzteren sind verschieden von den beiden Cycloundecandiolen-(1,2), die durch Oxydation von Cycloundecenen mit Osmium(VIII)-oxyd erhalten wurden. Es ist anzunehmen, dass die Produkte der Oxydation der Cycloundecene mit Perameisensäure durch transanuläre Reaktion entstehen.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

213. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

69. Mitteilung¹⁾.

Über die Reaktion von Cyclododecenen mit Perameisensäure

von V. Prelog und Margrit Speck.

(10. X. 55.)

Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt wurde, reagieren die stereoisomeren Cycloundecene mit Perameisensäure nicht normal unter Entstehung von 1,2-Diolen, sondern transanular, unter Hydrid-Verschiebung. Es stellte sich nun die Frage, ob solche transanuläre Reaktionen bei vielgliedrigen Cycloolefinen beliebiger Ringgrösse vorkommen oder ob sie auf Verbindungen mittlerer Ringgrösse beschränkt sind. In diesem Zusammenhang war es interessant, das Verhalten der stereoisomeren Cyclododecene kennenzulernen, da der 12-Ring nach bisherigen Erfahrungen an der Grenze zwischen den mittleren und grossen Ringen²⁾ steht und die Derivate des Cyclododecans sich in physikalischer und chemischer Hinsicht schon weitgehend normal verhalten³⁾.

Die stereoisomeren Cyclododecene sind bisher nicht beschrieben worden. Das cis-Cyclododecen (II) liess sich nach dem bisher zur Herstellung von cis-Cycloolefinen mittlerer Ringgrösse oft verwendeten Verfahren⁴⁾ ohne Schwierigkeiten bereiten. Das bekannte

¹⁾ 68. Mitt. Helv. **38**, 1776 (1955).

²⁾ Als mittlere Ringe werden solche mit 8—12 Ringgliedern bezeichnet; vgl. H. C. Brown, R. S. Fletcher & R. B. Johannesen, J. Amer. chem. Soc. **73**, 215 (1951).

³⁾ Vgl. z. B. J. chem. Soc. **1950**, 420.

⁴⁾ A. T. Blomquist, R. E. Burge, jr., L. Huang Liu, J. C. Bohrer, A. C. Sucsy & J. Kleis, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5510 (1951); A. T. Blomquist, R. E. Burge & A. C. Sucsy, *ibid.* **74**, 3636 (1952); A. T. Blomquist, L. Huang Liu & J. C. Bohrer, *ibid.* **74**, 3643 (1952); A. T. Blomquist & L. H. Liu, *ibid.* **75**, 2153 (1953). V. Prelog, K. Schenker & H. H. Günthard, Helv. **35**, 1598 (1952); V. Prelog, K. Schenker & W. Küng, Helv. **36**, 471 (1953); V. Prelog & V. Boarland, Helv. **38**, 1776 (1955).