



Doctoral Thesis

Ueber die Acetolyse von Cyclodecyl-p-toluolsulfonat

Author(s):

Tomljenović, Tomislav

Publication Date:

1962

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000087825> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3217

**Über die Acetolyse
von Cyclodecyl-p-Toluolsulfonat**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
TOMISLAV TOMLJENOVIC
dipl. Chemiker
Jugoslawischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Eschenmoser

Juris-Verlag Zürich
1962

Zusammenfassung

1. Es wurde ein reines Cyclodecyl-p-toluolsulfonat synthetisiert und unter Standardbedingungen acetolysiert. In dem erhaltenen Gemisch von Cyclodecenen wurde gaschromatographisch 80% trans- und 20% cis-Cyclodecen festgestellt. Die unter den von Standardbedingungen teilweise abweichenden Bedingungen durchgeführte Acetolysen zeigten innerhalb der Fehlergrenzen immer das gleiche Verhältnis von trans- und cis-Cyclodecen.

Das Cyclodecyl-p-toluolsulfonat ist eine instabile Verbindung die sich spontan bei Zimmertemperatur zersetzt. Die spontane Zersetzung führt zu einem Gemisch, in welchem neben cis-Cyclodecen, welches das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, gaschromatographisch noch cis- und trans-Dekalin festgestellt wurden. Die früheren, sich widersprechenden Ergebnisse werden auf eine unbeabsichtigte und unkontrollierte Kombination von spontaner Zersetzung und Acetolyse zurückgeführt.

2. Ausgehend von 1, 8-Dibrom-octan wurde mit Hilfe von Kaliumcyanid- $[^{14}\text{C}]$ via Sebacinsäure- $[1, 10-^{14}\text{C}_2]$, Cyclodecanol-(1)-on-(2)- $[1, 2-^{14}\text{C}_2]$, Cyclodecanon- $[1, 2-^{14}\text{C}_2]$ und Cyclodecanol- $[1, 2-^{14}\text{C}_2]$ reines Cyclodecyl- $[1, 2-^{14}\text{C}_2]$ -p-toluolsulfonat synthetisiert, welches unter Standardbedingungen der Acetolyse unterworfen wurde. Die erhaltenen stereoisomeren Cyclodecene wurden in die entsprechenden Diole übergeführt und diese nach der Trennung zu den Sebacinsäuren oxydiert. Der nachfolgende systematische Abbau der beiden Präparate und die Radioaktivitätsbestimmung in den Abbauprodukten erlaubten die Verteilung der Radioaktivität in den Produkten der Acetolyse zu ermitteln. Aus der Radioaktivitätsverteilung geht hervor, dass die Acetolyse zu etwa 16% unter transanularen Hydrid-Verschiebungen verläuft.

3. Das radioaktive Cyclodecyl-p-toluolsulfonat überliess man bei Zimmertemperatur der spontanen Zersetzung. Das erhaltene cis-Cyclodecen wurde via cis-Cyclodecandiol-(1, 2) ebenfalls in Sebacinsäure übergeführt und diese abgebaut. Die Radioaktivitätsbestimmung zeigt in diesem Falle eine fast gleichmässige Verteilung der Radioaktivität über alle fünf Kohlenstoffatom-Paare.

4. Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wurden auf Grund der röntgenographisch von J.D. Dunitz und E. Huber-Buser bestimmten Konformation des Zehnrings eingehend diskutiert.