



Doctoral Thesis

Klassische und nichtklassische Reaktionen in der Methylcyclodecan-Reihe

Author(s):

Küng, Werner

Publication Date:

1957

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089746> →

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. 2642

**Klassische
und nichtklassische Reaktionen
in der Methyl-cyclodecan-Reihe**

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

WERNER KÜNG

dipl. Naturwissenschaftler
von Gebenstorf (Kanton Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Juris-Verlag Zürich
1957

Zusammenfassung

Das 1-Methyl-cyclodecanol-(1) (III), das aus Cyclodecanon (II) mit Methylmagnesiumjodid hergestellt wurde, reagiert mit 84-proz. Phosphorsäure unter Bildung von 1-Methyl-cyclodecen-(1) (IV). Durch Oxydation mit Osmium(VIII)-oxyd entsteht daraus das gleiche 1-Methyl-cyclodecandiol-(1, 2) (V), welches als einheitliches Produkt bei der Reaktion von 2-Hydroxy-cyclodecanon-(1) (I) mit Methylmagnesiumjodid gebildet wird.

Auf Grund ihrer Entstehungsweise wird dem erhaltenen 1-Methyl-cyclodecen-(1) wie auch dem 1-Methyl-cyclodecandiol-(1, 2) die cis-Konfiguration zugeschrieben. cis-1-Methyl-cyclodecandiol-(1, 2) reagiert schneller mit Blei-(IV)-acetat als cis-Cyclodecandiol-(1, 2).

Aus cis-1-Methyl-cyclodecandiol-(1, 2) (V) entsteht mit 84-proz. Phosphorsäure das 2-Methyl-cyclodecanon-(1) (VI), dessen Oxim (VIII) zum 1-Amino-2-methyl-cyclodecan (IX) reduziert wurde.

Die Reaktion von 1-Amino-2-methyl-cyclodecan (IX) mit salpetriger Säure verläuft zu annähernd gleichen Teilen unter Substitution und Elimination. Beim Eliminationsprodukt handelt es sich um cis-1-Methyl-cyclodecen-(1) (IV). Die Eliminationsreaktion verläuft demnach klassisch. Die Substitutionsreaktion liefert ein einheitliches Methyl-cyclodecanol X. Dieses wurde zum Methyl-cyclodecanon XI oxydiert, welches nicht identisch ist mit dem 2-Methyl-cyclodecanon-(1) (VI). Daraus geht hervor, dass die Substitutionsreaktion bei der Desaminierung von 1-Amino-2-methyl-cyclodecan nichtklassisch verläuft.

Das 1-Methyl-cyclodecandiol-(1, 6) (XIV), das bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das 6-Hydroxy-cyclodecanon-(1) (XII) entsteht, gibt mit 84-proz. Phosphorsäure das 6-Methyl-cyclodecanon-(1) (XV), dessen Konstitution durch Abbau zur δ -Methyl-sebacinsäure (XVIII) bestimmt wurde.

Durch Wiederholung dieser Reaktion mit 1-Methyl-cyclodecandiol-(1, 6)-[6-D] (XXII) wurde ein 6-Methyl-cyclodecanon-(1)-[6-D] (XXIII) erhalten, woraus geschlossen wird, dass bei der Reaktion eine 1, 6-Hydrid- bzw. Deuterid-Verschiebung stattfindet.

Die beiden 1, 6-Dimethyl-cyclodecandiole (XXVIIa und b), die durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf das Cyclodecandion-(1, 6) (XXV) entstehen, geben bei der Behandlung mit 84-proz. Phosphorsäure einen und denselben Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (wahrscheinlich XXVIII) und nicht das 6, 6-Dimethyl-cyclodecanon-(1) (XXIX), welches bei einer transanularen Pinakolin-Umlagerung entstehen würde.