

**Diss. No. 4401**

**Products and Transannular Course of the Acetolysis  
of Medium Sized Ring Cyclanyl-(1 D) Tosylates**

**DISSERTATION**

submitted to the  
**SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
ZURICH**

for the degree of Doctor of Technical Sciences

Presented by

**Kodaganallur Chellappa Padmanabhan**

M. Techn. Indian Institute of Technology, Kharagpur  
D.I.C.-Imperial College, London  
born July 18, 1933  
Citizen of India

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. V. Prelog

Prof. Dr. E. Hardegger

Juris-Druck + Verlag Zürich  
1969

### 3. SUMMARY

- a. A convenient procedure for the preparation of cycloundecanone from cyclo-dodecanone has been developed.
- b. The 8 to 11 membered cyclanones were reduced with lithium aluminium deuteride to yield the corresponding cyclanols- [ 1D ].
- c. The acetolysis of the tosylates of these cyclanols- [ 1D ] was carried out under standard conditions and the products were analysed by gas-liquid chromatography. The dependence of the composition of the products on the ring size is represented in fig. 10.
- d. The solvolysis products - the stereoisomeric cyclenes and the cyclanyl acetates have been degraded to the dicarboxylic acids with the same number of carbons.
- e. After removal of deuterium in the  $\alpha$ -position of the dimethyl esters of these dicarboxylic acids, by equilibration with sodium-methoxide in methanol, the deuterium content has been determined by mass spectrometry. The obtained values multiplied by the corresponding yields which indicate the extent of the transannular course of the reaction are shown as a function of ring size in fig. 11.
- f. The influence of the topography of the medium sized rings on the transannular course is discussed.

## ZUSAMMENFASSUNG

- a) Es wurde eine Methode zur Herstellung von Cycloundecanon aus Cyclo-dodecanon ausgearbeitet.
- b) Die 8 - 11 gliedrigen Cyclanone wurden mit Lithiumaluminiumdeuterid zu den entsprechenden Cyclanolen- [1D] reduziert.
- c) Die Tosylate dieser Cyclanole- [1D] wurden unter Standardbedingung acetolysiert und die Reaktionsprodukte durch Gaschromatographie analysiert. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte von der Ringgrösse ist in Fig. 10 angegeben.
- d) Die Solvolyseprodukte - die stereoisomeren Cyclene und Cyclanyl-acetate - wurden zu den Dicarbonsäuren mit derselben Zahl von C-Atomen abgebaut.
- e) Nach der Entfernung des Deuteriums aus den  $\alpha$ -Positionen der Dimethylester dieser Dicarbonsäuren durch Austausch mit Natrium-methoxid in Methanol, wurde der Deuteriumgehalt massenspektrometrisch bestimmt.  
Die erhaltenen Werte wurden mit den entsprechenden Ausbeuten multipliziert und geben damit ein Bild über das Ausmass des trans-annularen Verlaufes der Reaktion in Abhängigkeit von der Ringgrösse (vgl. Fig. 11).
- f) Der Einfluss der Topografie der mittleren Ringe auf den trans-annularen Verlauf wird diskutiert.