

Ueber die Reaktion der Cyclodecene mit Deuterium- Kation und über die katalytische Deuterierung in der Cyclodecan- Reihe

Doctoral Thesis

Author(s):

Wunderlich, Edgar Alexis

Publication date:

1958

Permanent link:

<https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098864>

Rights / license:

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

Prom. Nr. 2782

**Über die Reaktion der Cyclodecene
mit Deuterium-Kation
und über die katalytische Deuterierung
in der Cyclodecan-Reihe**

Von der
**Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich**

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

EDGAR ALEXIS WUNDERLICH

A. B. Harvard University

M. S. Stanford University

Staatsangehöriger von Guatemala

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr P.-D. Dr. E. Heilbronner

Juris-Verlag Zürich

1958

Zusammenfassung

Die Reaktion des stereoisomeren Cyclodecene mit Deuterium-Kation wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Bei Behandlung der Cyclodecene mit Deuteroessigsäure, Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat wurde praktisch kein Deuterium in die Molekel eingebaut.

Bei der Reaktion von cis-Cyclodecen mit p-Toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure wurden je nach Reaktionsbedingungen bis 4 Deuterium-Atome im Cyclodecan eingebaut. Das deuterierte cis-Cyclodecen wurde systematisch abgebaut. Aus der, auf Grund des Abbaus abgeleiteten statistischen Verteilung des Deuteriums im cis-Cyclodecen geht hervor, dass neben der klassischen Addition und Elimination auch nichtklassische Hydrid- bzw. Deuterid-Verschiebungen stattfinden.

Die Reaktion von trans-Cyclodecen mit p-Toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure verläuft mindestens teilweise unter Konfigurationsumkehrung. Die Deuteriumbestimmung der, aus dem Produkt erhaltenen stereoisomeren Cyclodecandiole-(1, 2) zeigte, dass aus dem, bei der Addition von Deuterium-Kation an trans-Cyclodecen gebildeten intermediären Carbonium-Ion, sowohl das trans- wie auch das cis-Cyclodecen entstehen kann.

Beim Studium der katalytischen Deuterierung der beiden stereoisomeren Cyclodecenen und des Cyclodecins wurden folgende Resultate erhalten:

Die Ueberführung des Cyclodecins sowie des cis- bzw. trans-Cyclodecens zum Cyclodecan mit Deuterium- und Platinoxid-Katalysator in Deuteroessigsäure verläuft unter Einbau von mehr als 4 Deuterium-Atomen. Im Gegensatz dazu ergab die katalytische Deuterierung des Cyclohexens unter den gleichen Bedingungen ein Cyclohexan mit fast genau 2 Deuterium-Atomen pro Molekel.

Die selektive katalytische Deuterierung des Cyclodecins zum cis-Cyclodecen mit Lindlar-Katalysator in Pentan verläuft unter Addition von fast genau 2 Deuterium-Atomen. Durch Abbau des daraus erhaltenen deuterierten cis-Cyclodecens wurde gezeigt, dass von diesen 2 Deuterium-Atomen nur 1,7 Deuterium-Atome an der Doppelbindung liegen.

Als Vergleichspräparat für die Untersuchungen über die Infrarot-Absorptionsspektren der deuterierten Cyclodecan wurde das Cyclodecan-[1,1-D₂] durch reduktive Desulfurierung des Aethylen-di-thioketals von Cyclodecanon mit deuteriertem Raney-Nickel hergestellt. Das erhaltene Cyclodecan enthielt fast genau 2-Deuterium-Atome pro Molekel.