

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

Leer - Vide - Empty

**Meinem lieben Vater
und dem Andenken meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka,

bin ich für sein stetes Wohlwollen zu grossem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. V. Prelog,

unter dessen Anleitung ich die vorliegende Promotionsarbeit ausführen konnte, möchte ich besonders herzlich danken für die vielen wertvollen Anregungen und die grosszügige Hilfe, die er mir jederzeit entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL

Einleitung	9
1. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuterium-Kation	12
1.1. Behandlung der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuteroessigsäure, Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat	13
1.2. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure	14
1.2.1. Reaktion von cis-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure	14
1.2.2. Reaktion von trans-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure	18
2. Katalytische Deuterierungen	19

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuterium-Kation	30
1.1. Behandlung der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuteroessigsäure, Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat	31
1.2. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure	32
1.2.1. Reaktion von cis-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure	32
Abbau des erhaltenen deuterierten cis-Cyclodecens	33, 37
1.2.2. Reaktion von trans-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure	39
2. Katalytische Deuterierungen	41
Selektive katalytische Deuterierung des Cyclodecins	42
Katalytische Deuterierung des trans-Cyclodecens	44
Katalytische Deuterierung des cis-Cyclodecens	45
Katalytische Deuterierung des Cyclohexens	47
Katalytische Deuterierung des Cyclodecins	48
Katalytische Deuterierung des Cyclotetradecins	49
Herstellung von Cyclodecan- [1, 1-D ₂]	50
Zusammenfassung	52

Leer - Vide - Empty

THEORETISCHER TEIL

Einleitung

Das Studium der vielgliedrigen Verbindungen ist von theoretischem und präparativem Interesse. Seit der Entdeckung der einfachen vielgliedrigen Verbindungen von L. Ruzicka bei seinen Untersuchungen über natürliche Moschusriechstoffe¹⁾, wurden wiederholt neue Naturstoffe gefunden, welche vielgliedrige Ringe enthalten²⁾. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es wichtig, dass die vielgliedrigen Verbindungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften eine aussergewöhnliche und unerwartete Abhängigkeit von der Ringgrösse zeigen³⁾.

Aus Betrachtungen an Kalottenmodellen der vielgliedrigen Cycloalkane folgt, dass sie wegen ihrem kompakten Bau eine relativ hohe Zahl von ungünstigen Konstellationen der Methylen-Gruppen bzw. starke transannulare abstossende Wechselwirkungen aufweisen, was zu einer Erhöhung des Energieinhaltes der Molekel führt. Mit zunehmender Ringgliederzahl wird die Beweglichkeit der Polymethylen-Kette vergrössert, was energetisch günstigere Konstellationen und die Vermeidung von grossen repulsiven transannularen Wechselwirkungen ermöglicht^{2, 3)}.

Die experimentelle Bestätigung dieser qualitativen Anschauungen ist vor kurzem durch die Bestimmung der Verbrennungswärmen der Cycloalkane bis 17 Ringgliedern erbracht worden. In Fig. 1 ist die thermochemische Spannung der Cycloalkane als Funktion der Ringgliederzahl aufgetragen. Dabei zeigen die Ringe von 8 bis 11 Ringgliedern ein deutliches Energiemaximum⁴⁾.

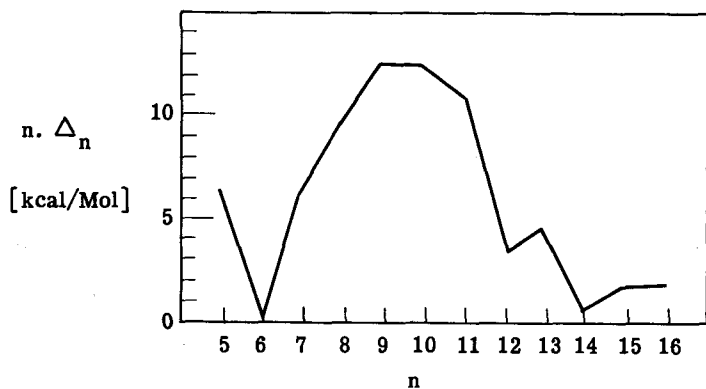
Während sich die Ringverbindungen mit 12 oder mehr Ringgliedern in ihrem Verhalten wenig von ihren aliphatischen Analoga unterscheiden, zeigen die mittleren Ringe mit 8 bis 11 Ringgliedern sowohl in ihren physikalischen wie auch in ihren chemischen Eigenschaften starke Abweichungen. Besonders überraschend war die Entdek-

1) Helv. 9, 230 (1926).

2) V. Prelog in A.R. Todd, Perspectives in Organic Chemistry, (Interscience Publishers, New York and London 1956), 96.

3) V. Prelog, J. Chem. Soc. 1950, 420.

4) Sj. Kaarsemaker und J. Coops, Rec. trav. chim. 71, 261 (1952); H. van Kamp, Diss. Univ. Amsterdam, 1957.

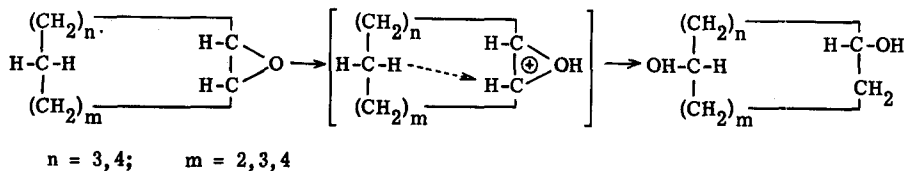


n = Ringgliederzahl

Δ_n = Differenz zwischen der Verbrennungsenthalpie einer Methylene-Gruppe des Cycloalkans zu derjenigen einer Methylene-Gruppe eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes.

Figur 1 Thermochemische Spannung der Cycloalkane bei 25°

kung der transanularen Reaktionen bei den mittleren Ringen¹⁾. Durch Oxydation der Cycloolefine mit 8 bis 11 Kohlenstoffatomen mit Perameisensäure oder mit Benzopersäure und Behandlung der erhaltenen 1,2-Epoxyde mit starken Säuren, entstehen Diole mit nicht-vicinalen Hydroxyl-Gruppen. Diese ungewohnten, nichtklassischen Reaktionen lassen sich plausibel erklären, wenn man annimmt, dass das ionische Zwischenprodukt der 1,2-Epoxyd-Spaltung transanular unter einer Hydrid-Verschiebung reagiert.



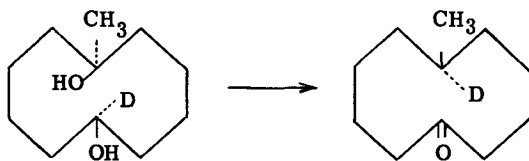
1) V. Prelog und K. Schenker, *Helv.* **35**, 2044 (1952); V. Prelog, K. Schenker und W. Küng, *Helv.* **36**, 471 (1953); K. Schenker und V. Prelog, *Helv.* **36**, 896 (1953); A.C.Cope, S.W.Fenton und C.F.Spencer, *J. Am. chem. Soc.* **74**, 5885 (1952); V. Prelog und V. Boarland, *Helv.* **38**, 1776 (1955).

Bei grösseren Ringen wurden bisher keine transanulare Hydrid-Verschiebungen beobachtet. So reagieren z.B. die Cyclododecene¹⁾ und die Cyclohexadecene²⁾ mit Perameisensäure normal, unter Bildung der entsprechenden 1,2-Diole. Beim 6- und 7-Ring wurden neuerdings transanulare Substitutionen bei der Behandlung der entsprechenden 1,2-Epoxyde mit starken Säuren beobachtet, jedoch nur in sehr geringem Masse³⁾. Es folgt daraus, dass transanulare Hydrid-Verschiebungen bei den mittleren Ringen anscheinend durch den kompakten Bau dieser Verbindungen stark gefördert werden⁴⁾.

Da die erwähnten intramolekularen Hydrid-Verschiebungen offensichtlich durch die Ausbildung eines Carbonium-Ions veranlasst sind, war es naheliegend auch andere Reaktionen mit den mittleren Ringverbindungen zu untersuchen, bei welchen Carbonium-Ionen intermediär gebildet werden. Bei Reaktionen welche über ein nicht-substituiertes Cycloalkyl-Kation führen, ist die Verfolgung des Reaktionsverlaufes nur durch Markierung mit Isotopen möglich.

Die Desaminierung von Cyclodecylamin- $[1,2-^{14}\text{C}_2]$ mit salpetriger Säure zeigte, dass ein beträchtlicher Teil des Eliminations- wie auch des Substitutionsproduktes auf einem nichtklassischen Weg entsteht⁵⁾. Die Solvolyse des Cyclodecyl-p-toluolsulfonates in wasserfreier Essigsäure wurde durch Markierung mit radioaktivem Kohlenstoff wie auch mit Deuterium studiert. In beiden Fällen zeigte die Reaktion einen stark nichtklassischen Verlauf⁶⁾.

Ein eindeutiger Beweis einer 1,6-Verschiebung wurde bei der Reaktion von 6-Methyl-cyclodecandiol-(1,6)- $[1\text{-D}]$ mit konz. Phosphorsäure erbracht, wobei das 6-Methyl-cyclodecanon-(1)- $[6\text{-D}]$ erhalten wurde⁷⁾.



1) V. Prelog und Margrit Speck, *Helv.* **38**, 1786 (1955).

2) Margrit Speck, *Diss. E.T.H.*, 1955.

3) A.C. Cope und W.N. Baxter, *J. Am. chem. Soc.* **76**, 279 (1954); A.C. Cope, T.A. Liss und G.W. Wood, *Chem. and Ind.* 1956, 823; A.C. Cope, H.E. Johnson und S.S. Stephenson, *J. Am. chem. Soc.* **78**, 5599 (1956).

4) V. Prelog, *Experientia Supplementum VII*, 1957.

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

6) H.J. Urech und V. Prelog, *Helv.* **39**, 1394 (1956); S. Borčić, *Diss. E.T.H.* (1957).

7) V. Prelog und W. Küng, *Helv.* **39**, 1394 (1956).

Ein anderer Weg um zu alicyclischen-Ionen zu gelangen, führt über die Anlagerung von Protonen (oder allgemein Lewis-Säuren) an Cycloolefine. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit p-Toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure (CH_3COOD) unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

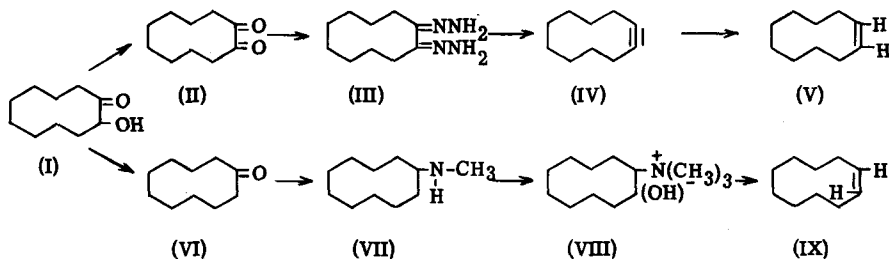
Es stellte sich weiter die Frage in wie weit andere Reaktionen bei welchen Teilchen mit einem Unterschuss an Elektronen als Zwischenprodukte postuliert werden, transanular verlaufen können; z. B. die katalytische Hydrierung. Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden deshalb katalytische Deuterierungen mit Cyclodecin und den beiden stereoisomeren Cyclodecene untersucht.

Für die Untersuchungen über die Infrarot-Absorptionsspektren der deuterierten Cyclodecane wurde schliesslich als Vergleichspräparat ein Cyclodecan- [1, 1-D₂] hergestellt.

1. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuterium-Kation

cis- und trans- Cyclodecen wurden aus Cyclodecanol-(2)-on-(1) nach der in Formelübersicht A dargestellten, schon beschriebenen¹⁾ Reaktionsfolge hergestellt. Zuerst wurde Cyclodecanol-(2)-on-(1) (I) durch Anwendung der Acyloin-Kondensation auf Sebacinsäure-dimethylester bereitet¹⁾.

Formelübersicht A



1) V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt und P. Barman, *Helv.* 30, 1741 (1947); V. Prelog, K. Schenker und H. H. Günthard, *Helv.* 35, 1609 (1952); V. Prelog, K. Schenker und W. Küng, *Helv.* 36, 476 (1953); A. T. Blomquist und L. H. Liu, *J. Am. chem. Soc.* 75, 2153 (1953).

Das cis-Cyclodecen (V) erhielt man durch partielle katalytische Hydrierung mit Lindlar-Katalysator¹⁾ aus dem Cyclodecin (IV), welches durch Oxydation des Cyclodecandion-bis-hydrazons-(1,2) (III) mit Quecksilber(II)-oxyd in siedenden Toluol leicht zugänglich ist. Das Dihydrazon wurde aus dem Cyclodecandion-(1,2) (II) hergestellt, welches aus dem Cyclodecanol-(2)-on-(1) durch Oxydation mit Kupfer(II)-acetat in guter Ausbeute entsteht.

Zur Herstellung des trans-Cyclodecens (X) reduzierte man das Cyclodecanol-(2)-on-(1) mit reiner Zinkwolle und reinster konz. Salzsäure zum Cyclodecanon (VI), welches durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Gegenwart von Methylamin in das Cyclodecyl-methylamin (VII) übergeführt wurde. Der Hofmannsche Abbau von Cyclodecyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd (VIII), das durch erschöpfende Methylierung von Cyclodecylmethylamin bereitet wurde, ergab das trans-Cyclodecen.

1.1. Behandlung der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuteroessigsäure, Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat

Zum Studium der Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuterium-Kation wurden zuerst die beiden Cycloolefine mit Deuteroessigsäure, Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat, ohne Zugabe einer stärkeren Säure, während 55 Std. bei 25° behandelt^{2a)}. Die nach dieser Behandlung zurückgewonnenen Cyclodecene oxydierte man mit Osmium(VIII)-oxyd zu den beiden stereoisomeren Cyclodecandiolen-(1,2), wobei bei dem Versuch mit cis-Cyclodecen nur das cis-Cyclodecandiol-(1,2) und bei dem Versuch mit trans-Cyclodecen ausschliesslich das trans-Cyclodecandiol-(1,2) erhalten wurde³⁾.

Die Deuteriumbestimmung zeigte, dass im cis-Diol 0,011 Deuterium-Atome pro Molekel und im trans-Diol 0,014 Deuterium-Atome pro Molekel enthalten waren und dass demnach unter diesen milden Bedingungen praktisch kein Deuterium in die Molekel eingebaut wird^{2b)}.

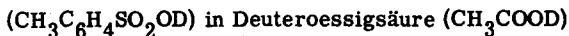
1) H. Lindlar, *Helv.* 35, 446 (1952).

2a) Unter denselben Bedingungen wurde die Solvolyse des Cyclodecyl [1,2-¹⁴C₂] -p-toluolsulfonates durchgeführt (H.J. Urech und V. Prelog, *Helv.* 40, 477 (1957)).

2b) Diese Ergebnisse waren für die Interpretierung der Solvolyse wichtig, weil sie zeigten, dass die dabei beobachteten Hydrid-Verschiebungen nicht durch eine Folge von Additionen und Eliminationen zustande gekommen sind (Vgl. V. Prelog, *Experientia Supplementum VII*, 1957).

3) Bei Behandlung mit stärkeren Säuren verläuft die Reaktion mit dem unstabileren trans-Cyclodecen teilweise unter Konfigurationsumkehrung (siehe Seite 18).

1. 2. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deutero-p-toluolsulfosäure

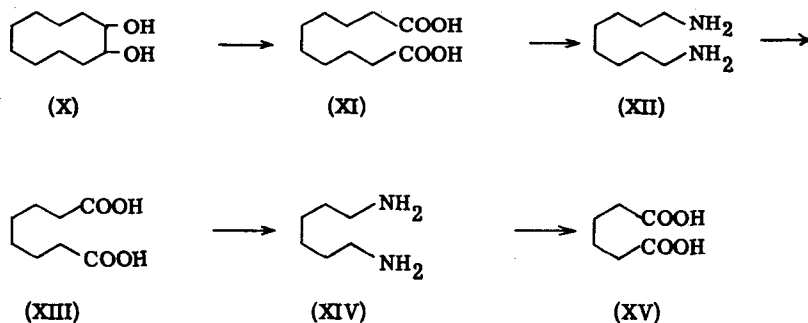


1. 2. 1. Reaktion von cis-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure

cis-Cyclodecen wurde mit p-Toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure bei 120° während 21 Tagen erhitzt (Tabelle 2 Versuch E). Das zurückgewonnene cis-Cyclodecen oxydierte man mit Osmium(VIII)-oxyd zum cis-Cyclodecandiol-(1, 2), welches nach der in unserem Laboratorium ausgearbeiteten, in Formelübersicht B dargestellten Reaktionsfolge¹⁾ systematisch bis zur Korksäure abgebaut wurde.

Das cis-Cyclodecandiol-(1, 2) (X) oxydierte man mit Blei(IV)-acetat und Sauerstoff zur Sebacinsäure (XI), welche nach Curtius-Schmidt 1,8-Diamino-octan (XII) lieferte. Die Oxydation des letzteren mit Kaliumpermanganat ergab Korksäure (XIII).

Formelübersicht B



Die Ergebnisse der Deuteriumbestimmungen in den erwähnten Abbauprodukten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es geht daraus hervor, dass das Deuterium gleichmässig im Ring verteilt ist. Die Deuteriumbestimmung beim cis-Cyclodecandiol-(1, 2) zeigt, dass unter diesen extremen Bedingungen nur ca. 4 Deuterium-Atome in das cis-Cyclodecen eingebaut wurden²⁾, obgleich sich die Zahl der austauschbaren Deute-

1) V. Prelog, H. J. Urech, A. A. Bothner-By und J. Wursch, *Helv.* **38**, 1095, (1955).

2) Die Annahme, dass bei der Oxydation von Cyclodecen mit Osmium(VIII)-oxyd kein Deuterium verloren geht, wurde experimentell bestätigt (siehe Seite 43, Fussnote 2).

rium-Atome in der Essigsäure zur Anzahl der Wasserstoff-Atome im Cyclodecen wie 2,7 : 1 verhält, was bei einem vollständigen Austausch zu 70 Atomprozent Deuterium im Cyclodecen, entsprechend 12,6 Deuterium-Atome pro Molekel, führen würde.

Tabelle 1

Deuteriumgehalt der Abbauprodukte des cis-Cyclodecens aus Versuch E, Tabelle 2

G: Gemessener Deuteriumgehalt in Deuterium-Atomen pro Molekel.

B: Berechneter Deuteriumgehalt in Deuterium-Atomen pro Molekel, unter Annahme einer gleichmässigen Deuterium-Verteilung im Ring.

Verbindung	G	B
cis-Cyclodecandiol-(1, 2)	3,94	3,94
Sebacinsäure	3,50	3,50
1,8-Di-benzoylamino-octan	3,16	3,50
Korksäure	2,59	2,63

Während bei der Oxydation des Cyclodecandiols-(1, 2) mit Blei(IV)-acetat und der Oxydation der Diamine mit Kaliumpermanganat in der Polymethylen-Kette kein Deuterium-Wasserstoff-Austausch stattfindet, scheint beim Curtius-Schmidtschen Abbau der Dicarbonsäuren in α -Stellung ein Deuterium-Verlust einzutreten. Es wurden deshalb für die Berechnung der Deuterium-Verteilung die bei Dicarbonsäuren gefundenen Werte verwendet.

Um eine eventuelle transannulare Verschiebung festzustellen, wurden in Vorversuchen die Bedingungen ausfindig gemacht, bei denen nur ca. 1 Deuterium-Atom pro Molekel aufgenommen wird. Die Ergebnisse dieser Vorversuche (Tabelle 2, Versuche A, B, C) zeigen, dass die Konzentration der p-Toluolsulfosäure für die Aufnahme von Deuterium die entscheidende Rolle spielt.

Nach Behandlung von cis-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuterioessigsäure bei 100° während 25 Std. (Tabelle 2, Versuch D), zeigte das cis-Cyclodecandiol-(1, 2) einen Deuteriumgehalt von 0,78 Deuterium-Atomen pro Molekel. Dieses Diol wurde nach der vorher beschriebenen Reaktionsfolge (Formelübersicht B) systematisch bis zur Adipinsäure abgebaut. Ein Curtius-Schmidtscher Abbau der Korksäure (XIII) führte zum 1,6-Diamino-hexan (XIV), welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Adipinsäure (XV) abgebaut wurde. Die Ergebnisse der Deu-

Tabelle 2

Versuche von cis-Cyclodecen mit $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OD}$ in CH_3COOD

Versuch	cis-Cyclodecen mMol	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OD}$ mMol	CH_3COOD cm^3	D/H Ver- hältnis in Reaktions- mischung	Beding- ungen	D-Atome pro Molekel in Diol
A	1,45	1,45	5	3/1	24 Std., bei 100°	1,40
B	1,45	2,90	10	6/1	24 Std., bei 100°	1,51
C	1,45	1,45	10	6/1	24 Std., bei 100°	0,617
D	21,75	21,75	150	6/1	25 Std., bei 100°	0,783
E ¹⁾	65	65	225	2,7/1	21 Tage bei 120°	3,94

Tabelle 3

Gemessener Deuteriumgehalt der Abbauprodukte des cis-Cyclodecens
aus Versuch D, Tabelle 2

Verbindung	Deuterium-Atome pro Molekel
cis-Cyclodecandiol-(1, 2)	0,783
Sebacinsäure	0,656
1, 8-Di-benzoyl-amino-octan	0,629
Korksäure	0,396
1, 6-Di-benzoylamino-hexan	0,350
Adipinsäure	0,218

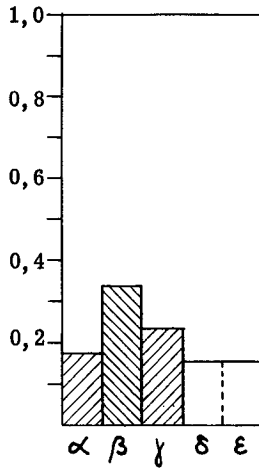
1) Bei diesem Versuch wurde $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$ an der Stelle von $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OD}$ verwendet.

teriumbestimmungen der Abbauprodukte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die daraus folgende Deuterium-Verteilung an den mit α , β , γ , δ und ϵ bezeichneten Kohlenstoffpaaren ist in der Tabelle 4 angegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 4

Deuterium-Verteilung im cis-Cyclodecen, berechnet aus den in Tabelle 3 angegebenen Deuteriumgehalte

	Deuterium-Atome	Relative Verteilung
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \alpha$	0,127	16,2%
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \beta$	0,260	33,3%
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \quad \gamma$	0,178	22,7%
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \delta \\ + \\ \epsilon \end{array}$	0,218	27,8%



Figur 2

Relative Deuterium-Verteilung im cis-Cyclodecen aus Versuch D, Tabelle 2

Die rasche Verteilung des Deuteriums über alle Kohlenstoffatome des Ringes weist darauf hin, dass neben den klassischen Additionen und Eliminationen auch nicht-klassische Hydrid- bzw. Deuterid-Verschiebungen stattfinden.

1.2.2. Reaktion von trans-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure

In unserem Laboratorium wurde gezeigt, dass nach Behandlung von reinem trans-Cyclodecen mit p-Toluolsulfosäure bei 170° während 3 Std. ein Gemisch der stereoisomeren Cyclodecene entsteht, bei welchem das cis-Isomere stark überwiegt¹⁾. Die Isomerisierung des trans-Cyclodecens verläuft wahrscheinlich über ein intermediäres Carbonium-Ion.

Nach Behandlung von trans-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure bei 100° während 20 Std. und anschliessender Oxydation des Produktes mit Osmium(VIII)-oxyd, konnte nur cis-Cyclodecandiol-(1,2) isoliert werden, welches 1,62 Deuterium-Atome pro Molekel enthielt.

Wie früher beschrieben (siehe Seite 15), enthielt das cis-Cyclodecandiol-(1,2), welches aus dem Produkt der Reaktion von cis-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure bei 100° während 25 Std. erhalten wurde, nur 0,783 Deuterium-Atome pro Molekel. Diese Ergebnisse zeigen, dass das postulierte intermediäre Carbonium-Ion offenbar viel schneller beim weniger stabilen trans-Cyclodecen entsteht²⁾.

In einem Vorversuch wurden die Bedingungen ausfindig gemacht, bei denen trans-Cyclodecandiol-(1,2) aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden konnte, um auch bei diesem den Deuteriumgehalt zu bestimmen.

trans-Cyclodecen wurde mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure während 50 Min. bei 100° behandelt und das Produkt mit Osmium(VIII)-oxyd in das Diol übergeführt. Aus diesem konnte 25 Prozent cis-Cyclodecandiol-(1,2) mit einem Deuteriumgehalt von 0,425 Deuterium-Atome pro Molekel abgetrennt werden. Der Rest des Diols war fast ausschliesslich trans-Cyclodecandiol-(1,2), welches nach sorgfältiger Reinigung 0,215 Deuterium-Atome pro Molekel enthielt. Diese Resultate zeigen, dass aus dem intermediären Carbonium-Ion sowohl das trans- wie auch das cis-Cyclodecen entstehen kann.

1) K. Schenker, Diss. E.T.H., 1953.

2) R.B. Turner und W. R. Meador, J. Am. chem. Soc. 79, 4133 (1957), haben durch Messung der Hydrierungswärme gezeigt, dass das cis-Cyclodecen um etwa 3,3 kcal/Mol stabiler ist als das trans-Stereoisomer.

Unter Vernachlässigung des Isotopen-Effektes bei der Stabilisierung des Carbonium-Ions, d. h. wenn man den 3 Wasserstoff-Atomen und dem Deuterium-Atom der beiden benachbarten Methylen-Gruppen dieselbe Wahrscheinlichkeit für die Elimination zuschreibt, müsste ein Cyclodecen mit 0,75 Deuterium-Atomen pro Molekel entstehen. Wenn man bei der Elimination ein Isotopen-Effekt annimmt, würde man ein Cyclodecen mit einem noch grösseren Deuteriumgehalt erwarten.

Ueberraschenderweise zeigte jedoch das isolierte cis-Cyclodecandiol-(1,2) einen Deuteriumgehalt von nur 0,425 Deuterium-Atomen pro Molekel. Dies lässt sich möglicherweise erklären, dass die bei der Elimination entstandenen Protonen mit Cyclodecen bevorzugt reagieren.

2. Katalytische Deuterierungen in der Cyclodecan-Reihe

Verschiedene Forscher, unter denen besonders A. und L. Farkas, E.K. Rideal, R.P. Linstead, D.D. Eley, H.S. Taylor, G.C. Bond, G.H. Twigg, O. Beeck und B.M.W. Trapnell erwähnt seien, haben sich mit dem Studium des Mechanismus der heterogenen katalytischen Hydrierung befasst¹⁾. Obgleich dabei noch viele Probleme zu lösen sind, geht aus den erwähnten Arbeiten hervor, dass sich bei der Reaktion von organischen Verbindungen mit Metall-Katalysatoren folgende Prozesse abspielen:

1. Das Substrat wird am Katalysator von der sterisch am wenigsten gehinderten Seite adsorbiert und durch denselben aktiviert.
2. Wasserstoff wird am Katalysator adsorbiert und aktiviert.
3. Zusammenwirkung der beiden vorhergenannten Prozesse ermöglicht eine Annäherung von aktiviertem Wasserstoff an das aktivierte Substrat, wobei die Hydrierung ermöglicht wird. Durch die Umkehrung dieses Prozesses können sowohl die ungesättigten als auch die gesättigten Substrate dehydriert werden.
4. Eine Folge von Dehydrierungen und Hydrierungen (ohne oder mit Desorption des Substrates) ergibt einen Wasserstoff-Austausch. Die Umkehrung dieser Reaktionsfolge, d. h. Hydrierung gefolgt von einer Dehydrierung, kann zu einer Verschiebung der Doppelbindung führen.

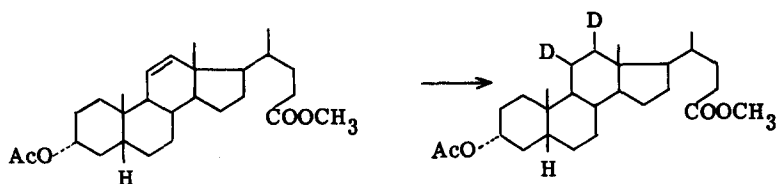
1) D.D. Eley, *Quart. Rev.* 3, 209 (1949); B.M.W. Trapnell, *Quart. Rev.* 8, 404 (1954); G.C. Bond, *Quart. Rev.* 8, 279 (1954); F.J. Mc Quillin, *Chemistry and Industry*, 1957, 251; G.I. Jenkins und E. Rideal, *J. Chem. Soc.* 1955, 2490; A. Farkas, *Trans. Faraday Soc.* 35, 906 (1939); I. Horvut und M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 30, 1164 (1934).

5. Durch die Adsorption am Katalysator sind nicht nur Bindungen von Kohlenstoff-Atomen in 1,2-Stellung sondern auch solche von nicht benachbarten Kohlenstoff-Atomen am Metall möglich. So können z.B. die Cyclodehydrierungen¹⁾ durch Bindungen von Kohlenstoff-Atomen in 1,5- oder 1,6-Stellung erklärt werden.

Die oben erwähnten Prozesse können sich bei der katalytischen Hydrierung resp. Dehydrierung gleichzeitig abspielen, wobei die relative Wichtigkeit eines oder mehrerer der erwähnten Prozesse von den Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Druck, oder von der Natur des Substrates, des Katalysators oder des Lösungsmittels abhängt. Acidität oder Basizität der Reaktionsmischung ändert hauptsächlich den Charakter des Substrates, was zu einem verschiedenen Verlauf der Reaktion führen kann.

Die grössten Fortschritte im Gebiete der heterogenen katalytischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen sind durch Anwendung von Deuterium als Markierungselement gemacht worden. Dabei hat man folgende Reaktionstypen beobachtet:

1. "Klassische" Addition von Deuterium an Olefinen, wobei ausschliesslich das vicinale Di-deutero-Produkt entsteht. Dies ist z.B. der Fall bei gewöhnlichen Ringen wenn die Doppelbindung zwischen zwei quaternäre Kohlenstoffatome liegt. So verläuft die Hydrierung des 3 α -Acetoxy- Δ^{11} -cholensäure-methylesters in das entsprechende gesättigte Produkt mit Deuterium und Platinoxid-Katalysator in Deuteroessigsäure unter Addition von fast genau 2 Deuterium-Atomen²⁾.

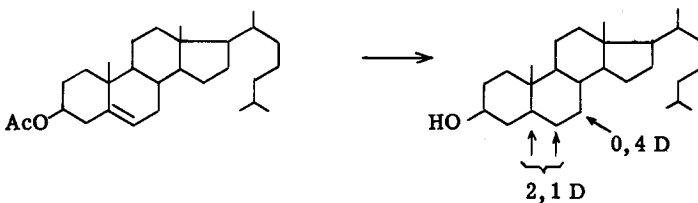


1) C. Hansch, Chem.Rev. 53, 353 (1953); V. Prelog und K. Schenker, Helv. 36, 1181 (1953); V. Prelog, V. Boarland und S. Polyak, Helv. 38, 434 (1955); V. Prelog und S. Polyak, Helv. 40, 816 (1957).

2) M. L. Edinoff, J. E. Knoll, D. F. Fukushima und T. F. Gallagher, J. Am. chem. Soc. 74, 5280 (1952).

2. Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen bei ungesättigten oder gesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Katalysatoren. Bei der Behandlung von Methan, Aethan, Aethylen, Propan, Butan, Hexan, Cyclohexan, Heptan und Octan in der Gasphase mit Deuterium und Platin- oder Nickel-Katalysatoren nehmen die erwähnten Verbindungen je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene Mengen von Deuterium auf¹⁾. In ähnlicher Weise findet bei der Behandlung organischer Verbindungen mit Deuteriumoxyd (oder Tritiumoxyd) in Gegenwart von Metall-Katalysatoren ein Austausch statt²⁾.

3. Addition unter gleichzeitigem Wasserstoff-Deuterium-Austausch an Olefinen, wobei das Produkt mehr als 2 Deuterium-Atome pro Molekel enthält. Bei Versuchen in der aliphatischen-Reihe ergab die Deuterierung von Aethylen in der Gasphase über Nickel- oder Platin-Katalysatoren Aethanmoleküle die bis 6 Deuterium-Atome enthielten. Aehnliche Resultate beobachtete man bei der katalytischen Deuterierung von Propen, der isomeren Butene und einfach substituierten Acetylenen³⁾. Bei gewöhnlichen Ringen, in welchen die Doppelbindung sterisch gehindert ist, haben besonders die sterisch am wenigsten gehinderten zur Doppelbindung α -ständigen Wasserstoffatome eine Tendenz zum Wasserstoff-Deuterium-Austausch. So wurden bei der katalytischen Hydrierung des Cholesterinacetates mit Deuterium und Platinoxid-Katalysator in Deuteroessigsäure 2, 5-Deuterium-Atome aufgenommen, von welchen 2, 1 Deuterium-Atome an den Kohlenstoff-Atomen 5 und 6, und 0, 4 Deuterium-Atome am Kohlenstoff-Atom 7 gebunden waren⁴⁾.



1) D.D. Eley, Quart.Rev. 3, 209 (1949); G.C. Bond, Quart.Rev. 8, 279 (1954).

2) K. Bloch und D. Rittenberg; J. Biol. Chem. 149, 505 (1953); S.J. Thomson und A. Walton, Trans. Faraday Soc. 53, 821 (1957); J. Bell, K.A. Macdonald und R.I. Reed, J. Chem. Soc. 1953, 3459; J. Bell und S.J. Thomson, J. Chem. Soc. 1952, 572.

3) G.C. Bond, Quart.Rev. 8, 279 (1954).

4) D.K. Fukushima und T.F. Gallagher, J. Am. chem. Soc. 77, 139 (1955).

Das Studium der Kinetik der Additions- und Austauschreaktionen bei den aliphatischen Verbindungen ergab für die Austauschreaktion eine um etwa 5 - 10 kcal/Mol grössere Aktivierungsenergie als für die Additionsreaktion¹⁾.

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass der qualitative und der quantitative Verlauf der katalytischen Hydrierung stark von der Geometrie des Substrates abhängig ist. Wegen der charakteristischen spezifischen Geometrie der mittleren Ringverbindungen schien das Studium der katalytischen Hydrierungen bei diesen Verbindungen deshalb von Interesse.

In der Tabelle 5 sind die Resultate der im experimentellen Teil beschriebenen katalytischen Deuterierungen zusammengestellt.

Bei der selektiven katalytischen Deuterierung von Cyclodecin mit Deuterium und Palladium-Blei-Calciumcarbonat-Katalysator nach Lindlar²⁾ in Pentan erhielt das erhaltene cis-Cyclodecen fast genau 2 Deuterium-Atome pro Molekel (Tabelle 5, Versuch 1). Die Hydrierung scheint also in diesem Fall hauptsächlich durch "klassische" Addition zu verlaufen. Um dies zu überprüfen wurde das deuterierte cis-Cyclodecen zur Sebacinsäure abgebaut. Die Deuteriumbestimmung derselben zeigte noch 0,3 Deuterium-Atome pro Molekel. Von den 2 gefundenen Deuterium-Atomen im cis-Cyclodecen liegen also nur 1,7 Deuterium-Atome an der Doppelbindung. Der Rest wurde dagegen entweder durch Wasserstoff-Deuterium-Austausch oder durch Verschiebung der Doppelbindung eingeführt.

Beim Studium der Hydrierung der stereoisomeren Cyclodecene mit Platinoxid-Katalysator wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1. Die Hydrierung des oben erwähnten, 2 Deuterium-Atome enthaltenden cis-Cyclodecens mit Wasserstoff in Essigsäure ergab Cyclodecan, welches nur noch 0,4 Deuterium-Atome pro Molekel enthielt (Versuch 5).
2. Die Deuterierungen von cis- und trans-Cyclodecen mit Deuterium in Deuteroessigsäure ergaben Cyclodecane mit mehr als 4 Deuterium-Atome pro Molekel (Versuche 3 und 4).
3. Bei der Behandlung von Cyclodecan mit Deuterium und Platinoxid-Katalysator in Deuteroessigsäure unter den gleichen Bedingungen der Hydrierung wurde nur ein sehr kleiner Wasserstoff-Deuterium-Austausch beobachtet (Versuch 7). Ebenso nahm cis-Cyclodecen bei der Behandlung mit vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator in Deuteroessigsäure in Stickstoff-Atmosphäre praktisch kein Deuterium auf (Versuch 6).

1) G.C. Bond, Quart. Rev. 8, 279 (1954).

2) H. Lindlar, Helv. 35, 446 (1952).

Tabelle 5

Katalytische Deuterierungen

Versuch	Ausgangsmaterial	Gas Phase	Lösungsmittel	Kat.	Produkt	D-Atome pro Molekel
1a	Cyclodecin 75 mg	D ₂	Pentan	Lindlar 100 mg	cis-Cyclodecen	2,02
1b	Cyclodecin 201 mg	D ₂	Pentan	Lindlar 130 mg	cis-Cyclodecen	1,99 In Diol: 2,00 In Sebacin- säure: 0,29
2	cis-Cyclodecen 150 mg	D ₂	Pentan	Lindlar 100 mg	cis-Cyclodecen	0,25 In Diol: 0,21
3a	trans-Cyclodecen 150 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclodecan	5,0
3b	trans-Cyclodecen 2,99 g	D ₂	DOAc	PtO ₂ 104 mg	Cyclodecan	4,2
4a	cis-Cyclodecen 150 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclodecan	5,2
4b	cis-Cyclodecen 300 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclodecan	4,7
4c	cis-Cyclodecen 489 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 130 mg	Cyclodecan	4,8
5	deuteriertes cis- Cyclodecen aus Versuch 1b (1,99 D-Atome pro Mo- lekel) 85 mg	H ₂	HOAc	PtO ₂ 45 mg	Cyclodecan	0,40
6	cis-Cyclodecen 250 mg	N ₂	DOAc	PtO ₂ 20 mg	cis-Cyclodecen	In Diol: 0,006
7	Cyclodecan 100 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclodecan	0,039
8	Cyclohexen 500 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclohexan	1,98
9	Cyclohexan 500 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclohexan	0,034
10a	Cyclodecin 150 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclodecan	6,2
10b	Cyclodecin 1,99 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 105 mg	Cyclodecan	5,6
10c	Cyclodecin 150 mg	H ₂	DOAc	PtO ₂ 50 mg	Cyclodecan	4,9
11	Cyclotetradecin 1,50 mg	D ₂	DOAc	PtO ₂ 100 mg	Cyclotetradecan	4,5

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, dass die Aufnahme von mehr als 4 Deuterium-Atomen bei der katalytischen Deuterierung der stereoisomeren Cyclodecene nicht durch einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch in der gesättigten Polymethylen-Kette erklärt werden kann, sondern während der Hydrierung stattfindet.

Bei den stereoisomeren Cyclodecenen scheint wegen ihrer eigenartigen Topologie ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch schneller als die Additionsreaktion zu verlaufen. Dies kommt besonders klar zum Vorschein wenn man die Ergebnisse bei der Deuterierung der stereoisomeren Cyclodecene mit denjenigen beim Cyclohexen vergleicht. Das letztere nimmt unter gleichen Reaktionsbedingungen fast genau 2 Deuterium-Atome pro Molekel auf (Versuch 8).

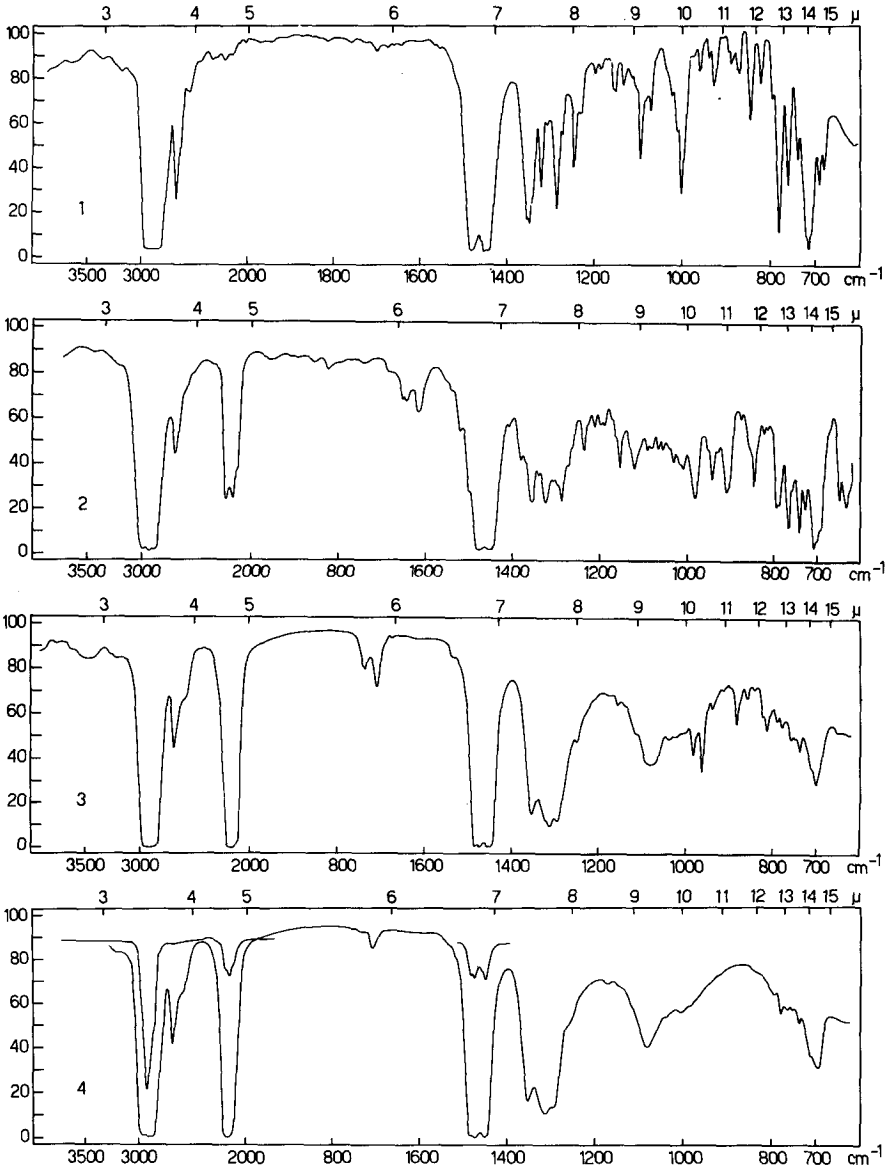
Wie vorher beschrieben, kann ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch durch eine Folge von Hydrierungen und Dehydrierungen erklärt werden. Den Unterschied zwischen dem Verhalten der beiden stereoisomeren Cyclodecene und dem Cyclohexen bei der katalytischen Deuterierung kann man verstehen, wenn man die plausible Annahme macht, dass die Bildung eines, wenn auch am Katalysator adsorbierten Cyclohexins ein energetisch sehr ungünstiger Vorgang ist, während die analoge Bildung von Cyclodecin energetisch bevorzugt ist.

Diese Interpretation würde bei der katalytischen Deuterierung der Cyclodecene sowie des Cyclodecins die Entstehung eines Cyclodecans mit 4 Deuterium-Atomen pro Molekel verlangen. Wie aus der Tabelle 5 (Versuche 3, 4 und 10) hervorgeht, wurden in allen diesen Experimenten durchwegs Cyclodecane mit einem höheren Deuteriumgehalt gefunden. Daraus geht hervor, dass neben der Deuterium-Addition an die Acetylenbindung zusätzlich ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch in der Polymethylen-Kette stattfinden muss.

Modellbetrachtungen an den Cyclodecenen weisen darauf hin, dass deren Adsorption an Metalle sterisch gehindert ist, was erfahrungsgemäss Austauschreaktionen mit den zur Doppelbindung α -ständigen Wasserstoffatomen begünstigt. Zudem ist bei den mittleren Ringen transanularer Wasserstoff-Deuterium-Austausch sehr wohl möglich. Leider kann eine experimentelle Bestimmung der Deuterium-Verteilung im Cyclodecan durch Abbau nicht durchgeführt werden.

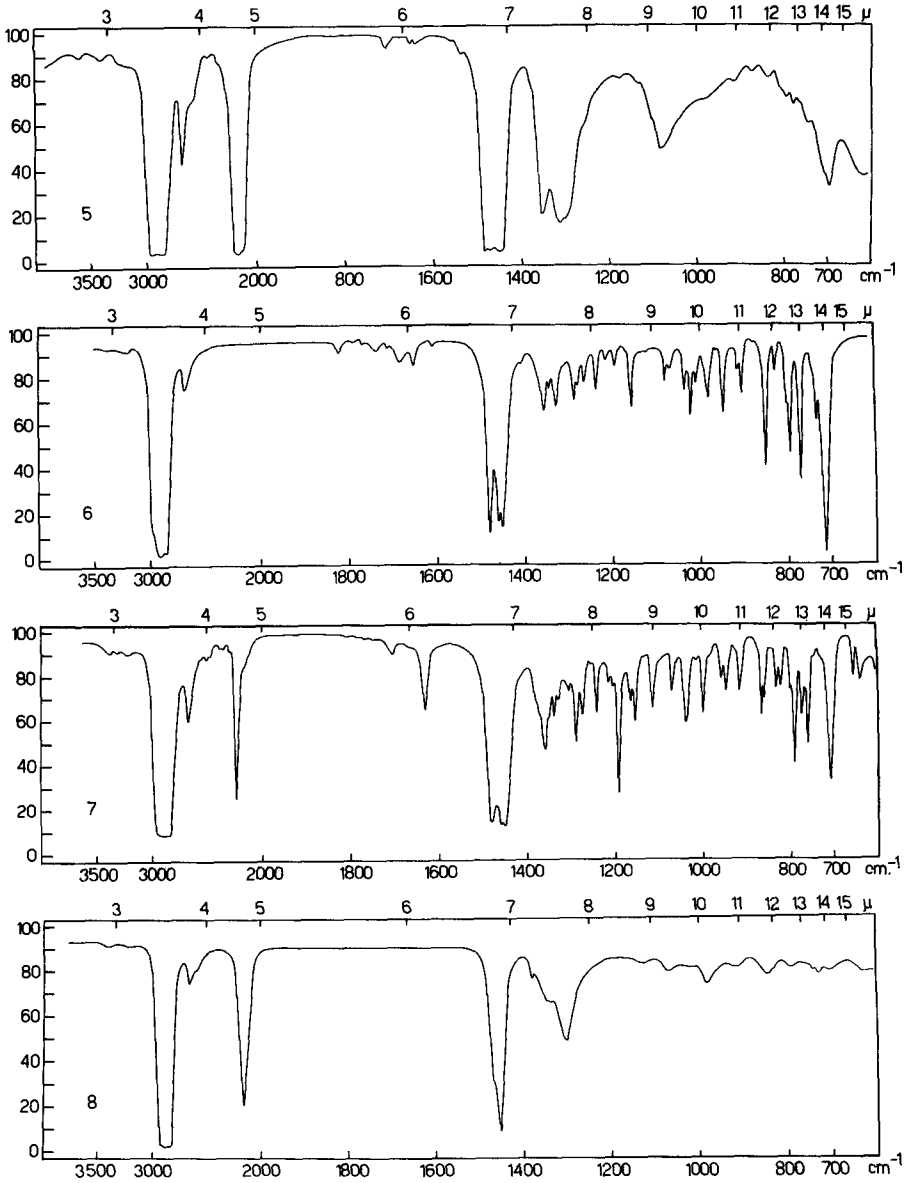
Eine gewisse Einsicht in die Verteilung des Deuteriums in der Molekel der verschiedenen deuterierten Cyclodecane, Cyclodecene und Cyclohexan ist an ihren Infrarot-Absorptionsspektren möglich, die in Figuren 3, 4 und 5 dargestellt sind.

Zum Vergleich der Infrarot-Absorptionsspektren wurde die Synthese von Cyclodecan- $[1,1-D_2]$ durch reduktive Desulfurierung des Aethylen-di-thioketals von Cyclodecanon mit deuteriertem Raney-Nickel ausgeführt. Das erhaltene Cyclodecan enthielt fast genau 2 Deuterium-Atome pro Molekel.



Figur 3

- Kurve 1: Cyclodecan
- Kurve 2: Cyclodecan-[1,1-D₂]
- Kurve 3: Cyclodecan aus katalytischer Deuterierung des trans-Cyclodecens (Tabelle 5, Versuch 3a)
- Kurve 4: Cyclodecan aus katalytischer Deuterierung des cis-Cyclodecens (Tabelle 5, Versuch 4b)



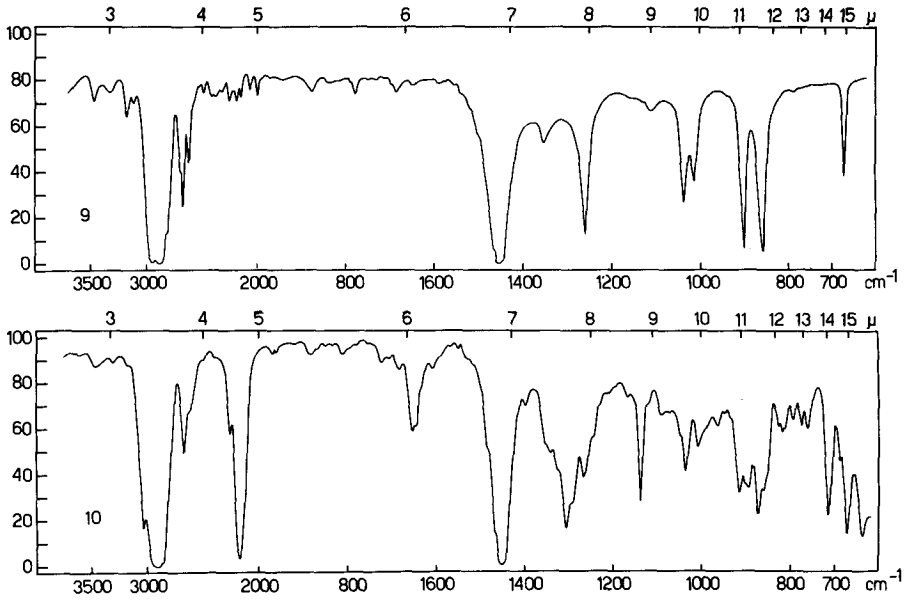
Figur 4

Kurve 5: Cyclodecan aus katalytischer Deuterierung des Cyclodecins (Tabelle 5, Versuch 10b)

Kurve 6: cis-Cyclodecen

Kurve 7: cis-Cyclodecen aus selektiver katalytischer Deuterierung des Cyclodecins (Tabelle 5, Versuch 1a)

Kurve 8: cis-Cyclodecen nach Behandlung mit Deuterium-Kation (Tabelle 2, Versuch E)



Figur 5

Kurve 9: Cyclohexan

Kurve 10: Cyclohexan aus katalytischer Deuterierung des Cyclohexens (Tabelle 5, Versuch 8).

Alle Verbindungen die C-D Bindungen enthalten, besitzen eine typische Bande bei 2180 cm^{-1} , welche auch zu annäherend quantitativen Deuteriumbestimmungen benutzt werden kann, was an einer anderen Stelle geschehen soll.

Es ist charakteristisch, dass schon die Einführung von 2 Deuterium-Atomen das Fingerprint-Gebiet der deuterierten Verbindung ausserordentlich stark ändert, wobei eine stärkere Lokalisierung des Deuteriums zu einer Reihe von neuen scharfen Banden führt, eine Verteilung des Deuteriums über die ganze Molekel dagegen ein wenig charakteristisches, an scharfen Banden armes Fingerprint-Gebiet liefert.

Dies wird durch die Absorptionsspektren des Cyclodecans- $[1,1\text{-D}_2]$ (Fig. 3, Kurve 2), cis-Cyclodecens- $[1,2\text{-D}_2]$ (Fig. 4, Kurve 3) oder Cyclohexans- $[1,2\text{-D}_2]$ (Fig. 5, Kurve 10) einerseits und verschiedener durch Deuterierung der Cyclodecene (Fig. 3, Kurven 3, 4) und des Cyclodecins (Fig. 4, Kurve 5) erhaltenen Cyclodecane andererseits, illustriert. In diesem Zusammenhang ist besonders interessant die Infrarot-Absorptionsspektren der beiden Cyclodecane zu vergleichen, welche durch Deuterierung des cis- bzw. trans-Cyclodecens erhalten worden sind (Fig. 3, Kurven 3, 4). Obwohl die beiden Produkte ungefähr den gleichen Deuteriumgehalt aufweisen, zeigt das Produkt aus trans-Cyclodecen ein viel stärker ausgeprägtes Fingerprint-Gebiet als das auf analoge Art erhaltene Cyclodecan aus cis-Cyclodecen. Dies weist auf eine stärkere Lokalisierung des Deuteriums bei der Hydrierung des trans-Cyclodecens im Vergleich zum cis-Cyclodecen hin.

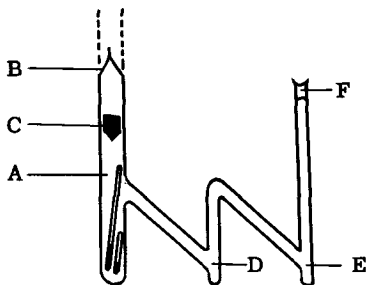
Herrn Dr. W. Küng und Herrn Dr. H.J. Urech möchte ich für ihre wertvolle Hilfe und Mitarbeit bei den Deuteriumbestimmungen bestens danken.

EXPERIMENTELLER TEIL¹⁾

Methodik der Deuteriumbestimmungen

3 - 4,5 mg der Substanz wurden in der von R. C. Anderson, Y. Delabarre und A. A. Bothner-By beschriebenen Apparatur²⁾ im Sauerstoff-Strom verbrannt. Da das Wasser in der Verbrennungsapparatur sehr stark adsorbiert wird, wurden zur Verringerung von "Memory-Effekten" mit jeder Substanz 7 Verbrennungen durchgeführt. Das bei der Verbrennung entstandene Wasser der dritten, fünften und siebten Verbrennung wurde in einem, mit Trockeneis-Aceton gekühltem U-Rohr ausgefroren und nach der Methodik von D. H. W. Den Boer und W. A. J. Borg³⁾ mit 50 mg Magnesium und 110 mg Quecksilber während einer Std. bei 450° reduziert.

Verbindungen, welche mehr als 5 Atomprozent Deuterium enthielten, verdünnte man vor der Verbrennung mit nicht-deuterierter Substanz. Feste Substanzen wurden zu diesem Zwecke in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, zur Trockene eingengt und sublimiert. Um eine innige Vermischung der flüssigen Substanzen zu erreichen, wurden dieselben in zugeschmolzenen Kapillaren eingewogen und in der in Fig. 6 dargestellten Apparatur zusammen destilliert.



Figur 6

1) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Bei den angegebenen Deuteriumgehalten ist der natürliche Deuteriumgehalt (0,015 Atomprozent Deuterium) abgezogen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit dem Perkin-Elmer double-beam Spektrographen aufgenommen.

2) Anal. Chem. 24, 1298 (1952).

3) Trav. chim. Pays Bas, 71, 120 (1952).

Die beiden zugeschmolzenen Kapillaren und das Eisenstück C brachte man vorsichtig in das Destillationsrohr A, welches hierauf bei B zugeschmolzen und durch F evakuiert wurde. Nach Kühlung des Rohres mit flüssiger Luft bei D, zerbrach man mit Hilfe eines Magnets und des Eisenstückes C die beiden Kapillaren. Durch Erwärmen des Rohres A mit dem Föhn konnte die Flüssigkeit quantitativ nach D hindüberdestilliert werden. Nach Wiederholung der Destillation, indem man bei E kühlte, wurde das Flüssigkeitsgemisch durch F herauspipettiert.

Zur Deuteriumgehalts-Bestimmung wurde mit einem Consolidated-Nier-Isotope-Ratio Mass Spectrometer Model 21 - 201 das Verhältnis der Wasserstoff-Deuterium- zu den Wasserstoff-Wasserstoff-Molekeln gemessen. Da zwischen den Deuterium-Atomprozent-Zahlen und dem Massenverhältnis ein linearer Zusammenhang besteht, ist es mit Hilfe von Standard-Präparaten bekannter Zusammensetzung leicht möglich den Deuteriumgehalt der zu bestimmenden Substanz graphisch zu ermitteln¹⁾. Die angegebenen Deuteriumgehalte sind Mittelwerte von je 3 Messungen.

1. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuterium-Kation

Deuteroessigsäure (CH_3COOD)

Aequimolare Mengen Deuteriumoxyd²⁾ und reines Acetanhydrid³⁾ wurden unter Rückfluss während 50 Std. erhitzt. Nach Destillation bei $115 - 116^\circ$ zeigte die Deuteroessigsäure einen Smp. von $15 - 15,5^\circ$. Titrierung mit Karl Fischer Reagens ergab einen Wassergehalt von weniger als $0,01\%$.

Deutero-p-toluolsulfosäure ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OD}$)

Eine Lösung von Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure wurde durch Mischen von $4,73 \text{ g}$ ($14,5 \text{ mMol}$) p-Toluolsulfosäureanhydrid⁴⁾, Smp. $128 - 130^\circ$, mit $0,290 \text{ g}$ ($14,5 \text{ mMol}$) Deuteriumoxyd und 100 cm^3 Deuteroessigsäure hergestellt. Diese Mischung erhitzte man in einer zugeschmolzenen Ampulle während 12 Std. auf dem Wasserbad bei 100° . Im folgenden wird diese Lösung mit "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" bezeichnet.

1) D.H.W. Den Boer und W.A.J. Borg, Trav. chim. Pays Bas, 71, 120 (1952).

2) Bezogen von der Physikalisch-chemischen Anstalt, Basel (99,9 Atomprozent Deuterium).

3) J.H. Walton, J. Am. chem. Soc. 45, 2690 (1923).

4) Organic Syntheses 36, 91 (1956).

1.1. Behandlung der stereoisomeren Cyclodecene mit Deuteroessigsäure,
Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat

1.1.1. Behandlung von cis-Cyclodecen mit Deuteroessigsäure,
Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat

Eine Lösung von 0,275 mMol Natriumacetat in 4 cm³ Deuteroessigsäure wurde hergestellt durch Erhitzen von 15 mg (0,137 mMol) wasserfreiem Natriumcarbonat mit 4 cm³ Deuteroessigsäure am Rückfluss bis eine klare Lösung entstand. Zur gekühlten Lösung wurden 164 mg (0,84 mMol) Natrium-p-toluolsulfonat und 114 mg (0,83 mMol) cis-Cyclodecen zugegeben. Die Lösung wurde in einer zugeschmolzenen Ampulle während 55 Std. bei 25° stehen gelassen. Das isolierte Olefin (85 mg) wurde mit 200 mg Osmium(VIII)-oxyd in das Diol übergeführt, welches nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol, gefolgt von einer Sublimation, bei 138 - 139° schmolz und 65 mg wog.

C ₁₀ (HD) ₂₀ O ₂	Ber.	C 69,71	H + D 11,71%
	Gef.	C 69,82	H + D 11,85%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,055 Atom-% D, entsprechend 0,011 D-Atomen pro Molekel.

1.1.2. Behandlung von trans-Cyclodecen mit Deuteroessigsäure,
Natriumacetat und Natrium-p-toluolsulfonat

114 mg trans-Cyclodecen behandelte man unter denselben Bedingungen wie das cis-Stereoisomer. Das Olefin (80 mg) wurde mit 200 mg Osmium(VIII)-oxyd in das Diol übergeführt. Das rohe Diol wurde in möglichst wenig Benzol aufgelöst und auf ca. 2 cm³ eingengt. Aus der gekühlten Lösung fiel kein cis-Isomer aus.

Eindampfung der Lösung zur Trockene und nachfolgende Sublimation des Rückstandes am Hochvakuum bei 40° ergab 71 mg eines kristallinen Produktes vom Smp. 49 - 51°. Nach einmaliger Umkristallisation aus Petroläther und Sublimation wies das trans-Cyclodecandiol-(1,2) einen Smp. von 51,5 - 53° auf.

C ₁₀ (HD) ₂₀ O ₂	Ber.	C 69,71	H + D 11,71%
	Gef.	C 69,63	H + D 11,82%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,070 Atom-% D, entsprechend 0,014 D-Atomen pro Molekel.

1.2. Reaktion der stereoisomeren Cyclodecene mit Deutero-p-toluol-
sulfosäure in Deuteroessigsäure

1.2.1. Reaktion von cis-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in
Deuteroessigsäure

Vorversuch A

200 mg (1,45 mMol) cis-Cyclodecen wurden mit 5 cm³ "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" (siehe Seite 30) in einer zugeschmolzenen Ampulle bei 100⁰ während 24 Std. erhitzt. Zur Isolierung des Produktes wurde das gekühlte Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Durch Waschen dieser Auszüge mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat, Trocknen mit Magnesiumsulfat, Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation erhielt man 150 mg eines Produktes vom Sdp. 15mm 80 - 85⁰. Nach Behandlung des letzteren mit 300 mg Osmium(VIII)-oxyd und 10 Tropfen Pyridin in abs. Aether erhielt man 130 mg rohes cis-Cyclodecandiol-(1,2), welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Sublimation bei 138 - 139⁰ schmolz.

Deuteriumgehalt: Gemessen 7,005 Atom-% D, entsprechend 1,40 D-Atomen pro Molekel.

Vorversuch B

200 mg (1,45 mMol) cis-Cyclodecen wurden mit 10 cm³ "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" versetzt und unter den gleichen Bedingungen behandelt wie im oben erwähnten Vorversuch. Nach der üblichen Herstellung und Reinigung schmolz das cis-Cyclodecandiol-(1,2) bei 139 - 140⁰.

Deuteriumgehalt: Gemessen 7,545 Atom-% D, entsprechend 1,51 D-Atomen pro Molekel.

Vorversuch C

200 mg (1,45 mMol) cis-Cyclodecen wurden mit 5 cm³ "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" und 5 cm³ Deuteroessigsäure gemischt und unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben, behandelt. Das reine cis-Cyclodecandiol-(1,2) schmolz bei 139 - 140⁰.

Deuteriumgehalt: Gemessen 3,085 Atom-% D, entsprechend 0,617 D-Atomen pro Molekel.

Hauptversuch D und Abbau des erhaltenen, schwach deuterierten, cis-Cyclodecens

3,00 g (21,75 mMol) cis-Cyclodecen wurden mit 75 cm³ "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" und 75 cm³ Deuteroessigsäure gemischt und in einer zugeschmolzenen Ampulle auf dem Wasserbad während 25 Std. erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 2,83 g eines Produktes, Sdp. 15mm 80 - 85^o, isoliert und für die Abbaureaktionen der folgenden Experimente gebraucht.

cis-Cyclodecandiol-(1,2)

2,72 g deuteriertes cis-Cyclodecen wurden mit 5 g Osmium(VIII)-oxyd und 2 cm³ Pyridin in abs. Aether während einer Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf man nach Waschen mit Aether 7,1 g eines bräunlich gefärbten Additionsproduktes erhielt, welches zu einer Mischung von 7,5 g Mannit mit 7,5 g Kaliumhydroxyd, 200 cm³ Methylen-dichlorid und 100 cm³ Wasser gegeben und während 5 Std. mit einem Vibro-Mischer gerührt wurde. Die mit Salzsäure und Wasser gewaschene und mit Magnesium-sulfat getrocknete Methylen-dichlorid-Lösung hinterliess beim Abdampfen einen kristallinen Rückstand, der aus Benzol umkristallisiert 2,6 g (78% d. Th.) cis-Cyclodecandiol-(1,2) vom Smp. 136 - 138^o gab. Nach weiteren zwei Umkristallisationen schmolz das cis-Cyclodecandiol-(1,2) bei 139 - 140^o.

Zur Analyse wurde eine Probe des Produktes erneut aus Benzol umkristallisiert und sublimiert.

C ₁₀ (HD) ₂₀ O ₂	Ber.	C 69,41	H + D 12,10%
	Gef.	C 69,78	H + D 11,92%

Deuteriumgehalt: Gemessen 3,915 Atom-% D, entsprechend 0,783 D-Atomen pro Molekel.

Sebacinsäure

Eine Lösung von 1,9 g cis-Cyclodecandiol-(1,2) (Deuteriumgehalt 0,783 D-Atome pro Molekel) in 2 Liter abs. Benzol wurde während 4 Std. zu einer Suspension von 6,8 g Blei(IV)-acetat und einigen Körnchen Dibenzoyl-peroxyd in 300 cm³ abs. Benzol

zugetropft. Die Lösung wurde mit einem Vibro-Mischer gerührt, wobei getrockneter Sauerstoff während 24 Std. durchgeleitet wurde. Nach Zersetzung des überschüssigen Blei(IV)-acetats mit ca. 40 cm³ Wasser und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde der Rückstand mit verd. Salzsäure aufgenommen und mit Aether extrahiert. Durch Ausschütteln der vereinigten Aetherauszüge mit verd. Natronlauge und Ansäuern der alkalischen Lösung fiel die Sebacinsäure aus. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Wasser erhielt man 1,55 g (69% d.Th.) Sebacinsäure vom Smp. 132 - 133°.

Zur Analyse wurde eine Probe des Produktes erneut aus Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum bei 70° während 24 Std. getrocknet.

C ₁₀ (HD) ₁₈ O ₄	Ber.	C 59,19	H + D 9,26%
	Gef.	C 59,36	H + D 9,09%

Deuteriumgehalt: Gemessen 3,645 Atom-% D, entsprechend 0,656 D-Atomen pro Molekel.

1,8-Diamino-octan

Eine Suspension von 3,1 g Natriumazid in 30 cm³ Chloroform wurde zu einer Mischung von 1,36 g Sebacinsäure (Deuteriumgehalt 0,656 D-Atome pro Molekel) mit 6 cm³ konz. Schwefelsäure und 40 cm³ Chloroform bei 47 - 50° während 3 Std. unter Rühren mit einem Vibro-Mischer zugetropft. Man rührte das Reaktionsgemisch anschließend noch 2 Std. bei derselben Temperatur, worauf man die Mischung mit 20 cm³ Eiswasser versetzte. Die wässrige Schicht wurde vom Chloroform abgetrennt, am Vakuum vom verbleibenden Chloroform befreit und mit 40-proz. Natronlauge basisch gemacht. Die alkalische Lösung wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroform-Auszüge mit Kaliumhydroxyd bei -5° getrocknet. Beim Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff in die Lösung fiel das Di-hydrochlorid in dichten Flocken aus. Nach Umkristallisation aus abs. Alkohol erhielt man 1,07 g (73% d.Th.) 1,8-Diamino-octan-bishydrochlorid.

Aus 50 mg des Produktes wurden nach Schotten-Baumann 75 mg des Dibenzoyl-Derivates erhalten, welches nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 171,5 - 172,5° schmolz. Zur Analyse wurde das Produkt im Hochvakuum bei 75° während 10 Std. getrocknet.

C ₂₂ (HD) ₂₈ O ₂ N ₂	Ber.	C 74,84	H + D 9,17%
	Gef.	C 75,13	H + D 7,95%

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,245 Atom-% D, entsprechend 0,629 D-Atomen pro Molekel.

Korksäure

Zu einer Lösung von 1,95 g Kaliumpermanganat in 250 cm³ Wasser und 92,5 cm³ 0,1-n. Natronlauge bei 52^o fügte man eine Lösung von 1,00 g 1,8-Diamino-octan-bis-hydrochlorid (Deuteriumgehalt 0,629 D-Atome pro Molekel) in 10 cm³ Wasser unter Rühren mit einem Vibro-Mischer zu. Die Oxydation wurde während 60 Min. fortgesetzt. Nach Zersetzung des Mangan(IV)-oxyds durch Einleiten von Schwefeldioxyd wurde die Lösung mit 20 cm³ konz. Salzsäure angesäuert und im Extraktor während 6 Std. mit Aether ausgezogen. Nach Abdampfen des Aethers löste man den Rückstand in möglichst wenig verd. Natronlauge. Durch Extraktion mit Aether konnten 147 mg Neutralteile isoliert werden, die man nicht weiter untersuchte. Die alkalische Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und während 6 Std. mit Aether ausgezogen. Nach Eindampfen des Aethers blieb ein Rückstand vom Smp. 137 - 139^o zurück, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser 232 mg (33,6% d. Th.) Korksäure vom Smp. 139 - 140^o lieferte.

Eine Probe des Produktes wurde zweimal umkristallisiert und zur Analyse im Hochvakuum bei 70^o während 15 Std. getrocknet. Das reine Produkt wies einen Smp. von 140 - 141^o auf.

$C_8(HD)_{14}O_4$	Ber.	C 55,00	H + D 8,37%
	Gef.	C 55,04	H + D 8,12%

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,825 Atom-% D, entsprechend 0,396 D-Atomen pro Molekel.

Für die folgenden Abbauxperimente wurden 193 mg der oben erhaltenen rohen Korksäure mit 1,035 g gewöhnlicher Korksäure vom Smp. 140 - 141^o verdünnt. Beide Säuren wurden in Alkohol gelöst und aus Wasser umkristallisiert. Eine Probe dieses verdünnten Produktes wurde zur Analyse vorbereitet durch Umkristallisation aus Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei 75^o während 15 Std.

$C_8(HD)_{14}O_4$	Ber.	C 55,14	H + D 8,14%
	Gef.	C 55,18	H + D 8,10%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,435 Atom-% D,
Verdünnungsfaktor: 2,825 : 0,435 = 6,494

1, 6-Diamino-hexan

1, 02 g Korksäure (Deuteriumgehalt 0, 435 Atom-% D) in 7 cm³ konz. Schwefelsäure und 40 cm³ Chloroform wurden mit 3, 1 g Natriumazid nach Curtius-Schmidt abgebaut (Siehe Seite 34). Das 1, 6-Diamino-hexan wurde durch Destillation der basischen Lösung mit Wasserdampf gewonnen. Durch Ansäuern des Destillats mit verd. Salzsäure und Methylrot als Indikator, Eindampfung der Lösung zur Trockene und einmaliges Umkristallisieren aus abs. Alkohol erhielt man 979 mg (89% d. Th.) Diamin-dihydrochlorid.

Zur Deuteriumbestimmung überführte man 50 mg des Produktes nach Schotten-Bau mann in das Dibenzoyl-Derivat, welches nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol und Trocknen im Hochvakuum bei 75° während 15 Std. bei 158 - 159° schmolz.

$C_{20}(HD)_{24}O_2N_2$	Ber.	C 74, 03	H + D 7, 47%
	Gef.	C 74, 32	H + D 7, 56%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0, 225 Atom-% D, entsprechend 0, 054 D-Atomen pro Molekel
Verdünnungsfaktor von Verdünnung der Korksäure 6, 494.
Unverdünnt 1, 46 Atom-% D, entsprechend 0, 350 D-Atomen pro Molekel.

Adipinsäure

909 mg 1, 6-Diaminohexan-bis-hydrochlorid (Deuteriumgehalt 0, 054 D-Atome pro Molekel) in 10 cm³ Wasser wurden zu einer Lösung von 2, 02 g Kaliumpermanganat, 96, 6 cm³ 0, 1-n. Natronlauge und 300 cm³ Wasser zugetropft. Die Aufarbeitung der Adipinsäure erfolgte auf gleiche Weise wie bei der Korksäure, jedoch wurde die Oxydationszeit auf 45 Min. beschränkt. Nach Abtrennung von 100 mg Neutralteilen und nachfolgender Umkristallisation aus Aethylacetat erhielt man 105 mg Adipinsäure (15% d. Th.) vom Smp. 145 - 147°.

Das Produkt wurde zur Analyse durch dreimaliges Umkristallisieren aus Aethylacetat und Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur während 24 Std. vorbereitet. Das reine Produkt wies einen Smp. von 149 - 150° auf.

$C_6(HD)_{10}O_4$	Ber.	C 49, 30	H + D 6, 91%
	Gef.	C 49, 19	H + D 6, 98%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0, 335 Atom-% D
Verdünnungsfaktor von Verdünnung der Korksäure 6, 494.
Unverdünnt 2, 18 Atom-% D, entsprechend 0, 218 D-Atomen pro Molekel.

Hauptversuch E und Abbau des erhaltenen, stark deuterierten, cis-Cyclodecens

9,0 g (65 mMol) cis-Cyclodecen, 225 cm³ Deuteroessigsäure und 11,1 g frisch destillierte p-Toluolsulfosäure wurden unter Stickstoff am Rückfluss während 21 Tagen erhitzt. 5,3 g rohes cis-Cyclodecen vom Sdp. 15 mm 80 - 85^o konnten isoliert werden. Dabei erhielt man auch 1,8 g eines Nebenproduktes vom Sdp. 0,01 mm 66 - 68^o, welches nicht identifiziert wurde.

Das cis-Cyclodecen wurde für die folgenden Abbaureaktionen gebraucht.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 4, Kurve 4.

cis-Cyclodecandiol-(1, 2)

Die Oxydation von 2,20 g deuteriertem cis-Cyclodecen mit 2,6 g Osmium(VIII)-oxyd in abs. Aether ergab nach dem üblichen Aufarbeiten (siehe Seite 33) und Umkristallisation aus Alkohol 440 mg cis-Cyclodecandiol-(1, 2) vom Smp. 139 - 140^o.

Eine Probe dieses Produktes wurde zur Deuteriumbestimmung erneut aus Alkohol umkristallisiert, sublimiert und 10,87 mal mit gewöhnlichem cis-Cyclodecandiol-(1, 2) verdünnt.

C ₁₀ (HD) ₂₀ O ₂	Ber.	C 69,57	H + D 11,89%
	Gef.	C 69,34	H + D 11,80%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,813 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 10,87

Unverdünnt 19,707 Atom-% D, entsprechend 3,94 D-Atomen pro Molekel.

Sebacinsäure

305 mg cis-Cyclodecandiol-(1, 2) (Deuteriumgehalt 3,94 D-Atomen pro Molekel) wurden mit 2,0 g Blei(IV)-acetat unter denselben Bedingungen wie vorher beschrieben (siehe Seite 33), behandelt. Nach Umkristallisieren aus Wasser enthielt man 207 mg Sebacinsäure (66% d.Th.) vom Smp. 133 - 133,5^o.

Für die Deuteriumbestimmung wurde eine Probe dieses Produktes erneut aus Wasser umkristallisiert, im Hochvakuum bei 70^o während 20 Std. getrocknet und 9,61 mal mit gewöhnlicher Sebacinsäure verdünnt.

C ₁₀ (HD) ₁₈ O ₄	Ber.	C 59,28	H + D 9,13%
	Gef.	C 59,01	H + D 8,93%

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,022 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 9,61
Unverdünnt 19,431 Atom-% D, entsprechend 3,50 D-Atomen pro Molekel.

Für den weiteren Abbau wurden 100,5 mg der erhaltenen rohen Sebacinsäure mit 1,256 g gewöhnlicher Sebacinsäure in Alkohol gelöst und aus Wasser umkristallisiert. Eine Probe davon wurde zur Analyse durch Umkristallisation aus Wasser und Trocknen im Hochvakuum bei 70° während 20 Std. vorbereitet.

$C_{10}(HD)_{18}O_4$	Ber.	C 59,34	H + D 9,05%
	Gef.	C 59,12	H + D 8,97%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,440 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 19,431 : 1,440 = 13,50

1,8-Diamino-octan

1,21 g Sebacinsäure (Deuteriumgehalt 1,440 Atom-% D) behandelte man in 6 cm³ konz. Schwefelsäure und 20 cm³ Chloroform mit 3,5 g Natriumazid unter den gleichen Bedingungen wie vorher (siehe Seite 34). Nach einmaliger Umkristallisation aus abs. Alkohol erhielt man 1,045 g (81% d. Th.) Diamin-dihydrochlorid.

Zur Deuteriumbestimmung wurde das Dibenzoyl-Derivat wie üblich hergestellt, dreimal aus Methanol umkristallisiert und im Hochvakuum bei 75° während 15 Std. getrocknet. Das reine Produkt wies einen Smp. von 171 - 172° auf.

$C_{22}(HD)_{28}O_2N_2$	Ber.	C 74,91	H + D 8,06%
	Gef.	C 74,88	H + D 7,96%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,836 Atom-% D, entsprechend 0,234 D-Atomen pro Molekel
Verdünnungsfaktor von Verdünnung der Sebacinsäure 13,50
Unverdünnt 11,29 Atom-% D, entsprechend 3,16 D-Atomen pro Molekel.

Korksäure

425 mg 1,8-Diamino-octan-bis-hydrochlorid (Deuteriumgehalt 0,234 D-Atomen pro Molekel) in 20 cm³ Wasser wurden zu einer Lösung von 0,90 g Kaliumpermanganat, 45 cm³ 0,1-n. Natronlauge und 139 cm³ Wasser zugetropft. Die Oxydationszeit betrug bei diesem Versuch 90 Min. Die Aufarbeitung der Korksäure erfolgte wie vor-

her (siehe Seite 35). Nach dreimaliger Umkristallisierung aus Wasser erhielt man 100 mg (29% d. Th.) Korksäure vom Smp. 140 - 141⁰.

Zur Deuteriumbestimmung wurde eine Probe des Produktes erneut aus Wasser umkristallisiert, im Hochvakuum bei 70⁰ während 15 Std. getrocknet und 8,55 mal mit gewöhnlicher Korksäure verdünnt.

$C_8(HD)_{14}O_4$	Ber.	C 55,14	H+D 8,12%
	Gef.	C 54,98	H+D 8,17%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,160 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 8,55
Verdünnungsfaktor von Verdünnung der Sebacinsäure 13,50
Unverdünnt 18,47 Atom-% D, entsprechend 2,59 D-Atomen pro Molekel.

1.2.2. Reaktion von trans-Cyclodecen mit Deutero-p-toluolsulfosäure in Deuteroessigsäure

Vorversuch. Partielle Umwandlung des trans-Cyclodecens in cis-Cyclodecen

Eine Mischung von 250 mg p-Toluolsulfosäure, 10 cm³ Eisessig mit 200 mg trans-Cyclodecen wurde in einer zugeschmolzenen Ampulle auf dem Wasserbad bei 100⁰ während einer Std. erhitzt. 186 mg des Produktes wurden in der üblichen Weise isoliert und mit 400 mg Osmium(VIII)-oxyd über den Osmiumester (499 mg) in das Diol übergeführt. Das rohe Diol wog 161 mg und wurde zur Abtrennung von Stereoisomeren aus Benzol umkristallisiert, wobei 50 mg eines rohen cis-Cyclodecandiols-(1,2) vom Smp. 135 - 137⁰ erhalten wurden.

Nach Eindampfen der Mutterlauge zur Trockene wurde der ölige Rückstand (114 mg) im Hochvakuum bei 40⁰ sublimiert. Das Sublimat lieferte 80 mg rohes trans-Cyclodecandiols-(1,2) vom Smp. 46 - 49⁰.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass ca. 37% des trans-Cyclodecens in cis-Cyclodecen verwandelt wurden.

Hauptversuch F. Trennung der aus deuterierten stereoisomeren Cyclodecenen erhaltenen Cyclodecandiolen-(1,2)

500 mg (3,66 mMol) trans-Cyclodecen wurden mit 12,5 cm³ "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" (siehe Seite 30) und 12,5 cm³ Deuteroessigsäure in einer

zugeschmolzenen Ampulle auf dem Wasserbad während 50 Min. bei 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt (486 mg) behandelte man mit 1 g Osmium(VIII)-oxyd, wodurch 405 mg eines rohen Diols erhalten wurden. Das auf übliche Weise abgetrennte cis-Isomer vom Smp. 135 - 138° wog 89 mg. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Sublimation im Hochvakuum bei 100° stieg der Smp. auf 139 - 140°.

$C_{10}(HD)_{20}O_2$	Ber.	C 69,55	H+D 11,92%
	Gef.	C 69,59	H+D 11,75%

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,125 Atom-% D, entsprechend 0,425 D-Atomen pro Molekel.

Das Eindampfen der Mutterlauge zur Trockene und nachfolgende Sublimation des Rückstandes im Hochvakuum bei 40° ergab 230 mg eines rohen trans-Cyclodecandiols-(1, 2) vom Smp. 46 - 49°. Dies wurde durch Chromatographieren an 8 g Aluminiumoxyd (Akt. II-III) gereinigt und zur Analyse zweimal aus Petroäther umkristallisiert und im Hochvakuum bei 40° sublimiert. Das so gereinigte trans-Cyclodecandiol-(1, 2) schmolz bei 51,5 - 53°.

$C_{10}(HD)_{20}O_2$	Ber.	C 69,63	H+D 11,81%
	Gef.	C 69,84	H+D 11,80%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,075 Atom-% D, entsprechend 0,215 Deuterium-Atomen pro Molekel.

Hauptversuch G. Vollständige Umwandlung des trans-Cyclodecens in cis-Cyclodecen

1,00 g (7,25 mMol) trans-Cyclodecen wurden mit 25 cm³ "Deutero-p-toluolsulfosäure-Standard-Lösung" und 25 cm³ Deuteroessigsäure in einer zugeschmolzenen Ampulle bei 100° während 20 Std. Das erhaltene Produkt (912 mg) wurde mit 2 g Osmium(VIII)-oxyd behandelt und ergab 2,4 g Addukt, welches nach der Hydrolyse 840 mg eines kristallinen Produktes gab. Das rohe Diol gab nach Umkristallisieren aus Benzol 650 mg cis-Cyclodecandiol-(1, 2) vom Smp. 132 - 136°. Eine Probe dieses Produktes wurde zur Analyse durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol und Sublimation im Hochvakuum bei 100° vorbereitet. Das reine cis-Cyclodecandiol-(1, 2) schmolz bei 139 - 140°.

$C_{10}(HD)_{20}O_2$	Ber.	C 69,39	H+D 12,12%
	Gef.	C 69,62	H+D 11,82%

Deuteriumgehalt: Gemessen 8,285, entsprechend 1,62 D-Atomen pro Molekel.

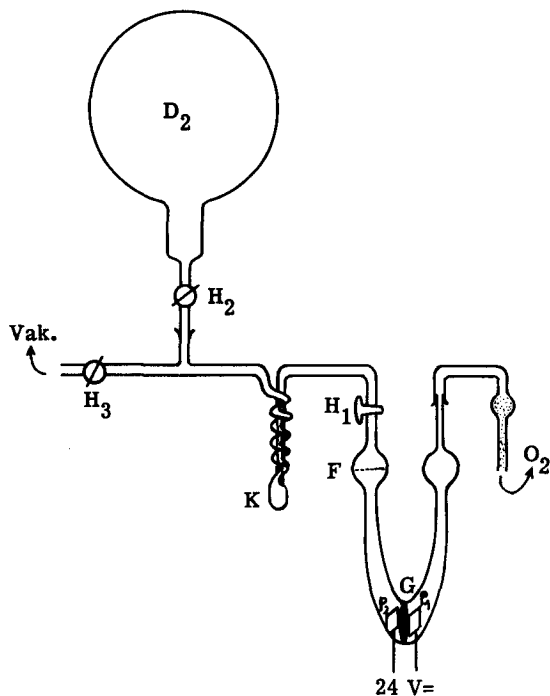
Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere 48 mg cis-Cyclodecandiol-(1, 2) vom Smp. 130 - 135⁰ gewonnen werden, so dass sich die Gesamtausbeute auf 698 mg erhöhte.

Die eingeeengte Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft und der ölige Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Die Sublimation begann bei 70⁰ und ergab 43 mg eines gelblichen Oels, welches nicht weiter gereinigt wurde.

2. Katalytische Deuterierungen

Herstellung von Deuterium

Das verwendete Deuterium wurde durch die Elektrolyse von schwerem Wasser in folgender Apparatur hergestellt (Fig. 7).



- P₁, P₂ . Platinelektrode
(2 cm x 2 cm)
- G . . . Glasfritte (3 cm ø)
- H₁ . . . Angeritzter Hahn
- H₂, H₃ . Hahne
- K . . . Kühlfalle
- F . . . Flüssigkeitsspiegel

Figur 7

Die Elektrolysezelle in dieser Apparatur besteht aus einem V-förmigen Pyrexrohr, welches durch eine feinporige Glasfritte geteilt wird. Diese verhütet die Vermischung der entstehenden Gase. Auf jeder Seite der Glasfritte befindet sich in einem Abstand von ca. 5 mm je eine Platinelektrode. Das Deuterium wird in einem evakuierten Ballon aufgefangen, nachdem das Gas in der Kühlfalle K von eventuell mitgerissenen Wasserdämpfen befreit worden ist.

Während der Dauer der Elektrolyse wird der angeritzte Hahn H_1 derart eingestellt, dass der Flüssigkeitsspiegel F konstant bleibt. Das V-Rohr wird mit kaltem Wasser gekühlt, um eine Ueberhitzung des Elementes zu vermeiden. Als Elektrolyt wird eine 10 proz. Lösung von Deuterioschwefelsäure in Deuteriumoxyd gebraucht. Mit dieser Apparatur kann man etwa 2 Liter Deuterium pro Std. herstellen.

Die Resultate der folgenden Experimente sind in der Tabelle V, Seite 23, zusammengestellt.

1a. Selektive katalytische Deuterierung des Cyclodecins

75 mg Cyclodecin gelöst in 4 cm³ Pentan wurden mit 100 mg vordeutertem Lindlar-Katalysator¹⁾ während 60 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 56 cm³ auf 42 cm³ zurückging; Aufnahme 14 cm³ (ber. 1 Mol 14,3 cm³).

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels durch die Vigreux-Kolonnen erhielt man 65 mg cis-Cyclodecen vom Sdp. 15 mm 80 - 82°. Zur Deuteriumbestimmung wurde das Produkt über Natrium destilliert und 11,20 mal mit gewöhnlichem cis-Cyclodecen verdünnt.

$C_{10}^{(HD)}_{20}$	Ber. C 85,50	H + D 14,50%
	Gef. C 85,68	H + D 14,39%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,00 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 11,20

Unverdünnt 11,20 Atom-% D, entsprechend 2,02 Deuterium-Atomen pro Molekel.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 4, Kurve 7.

1) H. Lindlar, Helv. 35, 446 (1952). Zur Herstellung dieses Katalysators wurde Deuterium an der Stelle von Wasserstoff verwendet.

1b. Selektive katalytische Deuterierung des Cyclodecins und Abbau des erhaltenen deuterierten cis-Cyclodecens zur Sebacinsäure

201 mg Cyclodecin gelöst in 5 cm³ Pentan wurden mit 130 mg vordeuteriertem Lindlar-Katalysator¹⁾ während 120 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 124 cm³ auf 86,5 cm³ zurückging; Aufnahme 37,5 cm³ (ber. 1 Mol 38 cm³).

Die Isolierung und Reinigung des Produktes erfolgte wie vorher. Für die Deuteriumbestimmung wurden 5,579 mg des erhaltenen deuterierten cis-Cyclodecens mit 66,186 mg gewöhnlichem cis-Cyclodecen zusammen destilliert und somit 12,87 mal verdünnt.

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,86 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 12,87
Unverdünnt 11,07 Atom-% D, entsprechend 1,99 D-Atomen pro Molekel.

Der Rest des unverdünnten cis-Cyclodecens wurde für die folgenden Abbaureaktionen gebraucht.

cis-Cyclodecandiol-(1, 2)

121 mg cis-Cyclodecen (Deuteriumgehalt 1,99 D-Atome pro Molekel) wurden mit 250 mg Osmium(VIII)-oxyd in abs. Aether in das Diol übergeführt. Man erhielt 120 mg rohes cis-Cyclodecandiol-(1, 2) vom Smp. 135 - 138^o, und eine Probe davon wurde zur Analyse zweimal aus Benzol umkristallisiert und sublimiert. Das reine cis-Cyclodecandiol-(1, 2) schmolz bei 139 - 140^o. Zur Deuteriumbestimmung wurden 6,448 mg des Produktes mit 33,550 mg gewöhnlichem cis-Cyclodecandiol-(1, 2) verdünnt.

C ₁₀ (HD) ₂₀ O ₂	Ber.	C 69,59	H + D 11,87%
	Gef.	C 69,35	H + D 11,89%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,61 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 6,21
Unverdünnt 10,00 Atom-% D, entsprechend 2,00 D-Atomen pro Molekel²⁾.

1) H. Lindlar, Helv. 35, 446 (1952). Zur Herstellung dieses Katalysators wurde Deuterium an der Stelle von Wasserstoff verwendet.

2) Es folgt daraus, dass bei der Oxydation von Cyclodecen mit Osmium(VIII)-oxyd kein Deuteriumverlust stattfindet.

Sebacinsäure

Der Rest des deuterierten cis-Cyclodecandiol-(1, 2) vom obigen Experiment (Deuteriumgehalt 2,00 D-Atome pro Molekel) wurde mit 300 mg Blei(IV)-Acetat unter denselben Bedingungen wie früher beschrieben (siehe Seite 33), behandelt. Zur Deuterium-Analyse wurde das Produkt zweimal aus Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum während 15 Std. getrocknet. Die reine Sebacinsäure schmolz bei 132 - 133°.

$C_{10}(HD)_{18}O_4$	Ber.	C 59,30	H+D 9,10%
	Gef.	C 59,08	H+D 8,92%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,63 Atom-% D, entsprechend 0,29 D-Atomen pro Molekel.

2. Behandlung von cis-Cyclodecen mit Lindlar-Katalysator und Deuterium

150 mg cis-Cyclodecen gelöst in 5 cm³ Pentan wurden mit 100 mg vordeuteriertem Lindlar-Katalysator während 3 Std. in einer Deuterium-Atmosphäre (60 cm³) gerührt. Das cis-Cyclodecen wurde isoliert und gereinigt wie bevor.

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,40 Atom-% D, entsprechend 0,25 D-Atomen pro Molekel.

Ein Teil des isolierten cis-Cyclodecens wurde mit Osmium(VIII)-oxyd auf übliche Weise in das Diol übergeführt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol und Sublimation wies das cis-Cyclocandiol-(1, 2) einen Smp. von 139 - 140° auf.

$C_{10}(HD)_{20}O_2$	Ber.	C 69,64	H+D 11,81%
	Gef.	C 69,87	H+D 11,89%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,045 Atom-% D, entsprechend 0,21 D-Atomen pro Molekel.

3a. Katalytische Deuterierung des trans-Cyclodecens

150 mg trans-Cyclodecen gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 120 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 112 cm³ auf 84 cm³ zurückging; Aufnahme 28 cm³ (ber. 1 Mol 28 cm³).

Die filtrierte Lösung wurde mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanauszüge wurden mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des

Lösungsmittels durch eine V i g r e u x -Kolonne und Destillation des Rückstandes wurden 136 mg (90% d. Th.) Cyclodecan vom Sdp. 15 mm $80 - 82^{\circ}$ erhalten. Zur Analyse wurde das Produkt über Natrium destilliert und 16,74 mal mit gewöhnlichem Cyclodecan verdünnt.

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,495 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 16,74

Unverdünnt 25,03 Atom-% D, entsprechend 5,0 D-Atomen pro Molekel.

IR. -Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 3.

3b. Katalytische Deuterierung des trans-Cyclodecens

2,99 g trans-Cyclodecen gelöst in 8 cm^3 Deuteroessigsäure und 104 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator wurden während 6 Std. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 612 cm^3 auf 49 cm^3 zurückging; Aufnahme 563 cm^3 (ber. 1 Mol 558 cm^3).

Für die Deuterium-Analyse wurde das Produkt 15,30 mal verdünnt.

$\text{C}_{10}(\text{HD})_{20}$	Ber. C 85,46	H + D 14,54%
	Gef. C 85,57	H + D 14,48%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,36 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 15,30

Unverdünnt 20,81 Atom-% D, entsprechend 4,2 D-Atomen pro Molekel.

4a. Katalytische Deuterierung des cis-Cyclodecans

150 mg cis-Cyclodecen gelöst in 5 cm^3 Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 120 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 110 cm^3 auf 82 cm^3 zurückging; Aufnahme 28 cm^3 (ber. 1 Mol 28 cm^3). Das Produkt wurde isoliert und gereinigt wie vorher und zur Deuteriumbestimmung 11,34 mal verdünnt.

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,30 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 11,34

Unverdünnt 26,08 Atom-% D, entsprechend 5,2 D-Atomen pro Molekel.

4b. Katalytische Deuterierung des cis-Cyclodecens

300 mg cis-Cyclodecen gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 120 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 110 cm³ auf 63 cm³ zurückging; Aufnahme 57 cm³ (ber. 1 Mol 56 cm³). Zur Deuterium-Analyse wurden 8,129 mg des Produktes mit 80,620 mg gewöhnlichem Cyclodecan verdünnt.

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,14 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 10,92

Unverdünnt 23,37 Atom-% D, entsprechend 4,7 D-Atomen pro Molekel.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 4.

4c. Katalytische Deuterierung des cis-Cyclodecens

489 mg cis-Cyclodecen gelöst in 6 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 130 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 145 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 132 cm³ auf 42 cm³ zurückging; Aufnahme 92 cm³ (ber. 1 Mol 91,5 cm³). Zur Deuterium-Analyse wurde das Produkt 16,01 mal verdünnt.

C ₁₀ (HD) ₂₀	Ber. C 85,44	H+D 14,56%
	Gef. C 85,19	H+D 14,51%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,49 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 16,01

Unverdünnt 23,85 Atom-% D, entsprechend 4,8 D-Atomen pro Molekel.

5. Katalytische Hydrierung des deuterierten cis-Cyclodecens aus Versuch 1b (Deuteriumgehalt 1,99 D-Atome pro Molekel)

85 mg deuteriertes cis-Cyclodecen aus Versuch 1b (Deuteriumgehalt 1,99 D-Atomen pro Molekel) gelöst in 4 cm³ abs. Eisessig wurden mit 45 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator während 90 Min. in einer Wasserstoff-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 215 cm³ auf 198 cm³ zurückging; Aufnahme 17 cm³ (ber. 1 Mol 16,5 cm³). Das Produkt wurde isoliert und gereinigt wie vorher.

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,99 Atom-% D, entsprechend 0,40 D-Atomen pro Molekel.

6. Behandlung von cis-Cyclodecen mit Deuteroessigsäure und Platinoxid-Katalysator in Stickstoff-Atmosphäre

250 mg cis-Cyclodecen gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 20 mg vordeutერიertem Platinoxid-Katalysator (der Katalysator adsorbierte 4,5 cm³ Deuterium) in einer Stickstoff-Atmosphäre während 180 Min. gerührt. Das Produkt (228 mg) wurde isoliert wie bevor und mit 500 mg Osmium(VIII)-oxyd in das Diol übergeführt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol und Sublimation schmolz das cis-Cyclodecandiol-(1, 2) bei 139 - 140^o.

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,03 Atom-% D, entsprechend 0,006 D-Atomen pro Molekel.

7. Behandlung von Cyclodecan mit Deuterium unter den Bedingungen der katalytischen Deuterierung

100 mg Cyclodecan gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator in einer Deuterium-Atmosphäre (150 cm³) während 24 Std. gerührt. Das Cyclodecan wurde isoliert und gereinigt wie bevor.

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,195 Atom-% D, entsprechend 0,039 D-Atomen pro Molekel.

8. Katalytische Deuterierung des Cyclohexens

500 mg Cyclohexen¹⁾ gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 180 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 232 cm³ auf 81 cm³ zurückging; Aufnahme 151 cm³ (ber. 1 Mol 153 cm³).

Die filtrierte Mischung wurde mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit konz. Natronlauge unter Eiskühlung alkalisch gemacht. Die Lösung wurde destilliert, die ersten 3 - 4 cm³ des Destillats mit einer Pipette aufgenommen und die untere wässrige Schicht verworfen. Das Cyclohexan wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und zweimal über Natrium destilliert. Für die Deuteriumbestimmung wurden 4,633 mg des Produktes mit 66,427 mg gewöhnlichem Cyclohexan zweimal im Diffusionsvakuum destilliert und somit 15,32 mal verdünnt.

C ₆ (HD) ₁₂	Ber. C 85,50	H + D 14,50%
	Gef. C 85,31	H + D 14,42%

1) Gereinigt durch Destillation über Natrium, Cyclohexan und Benzolfrei laut Gaschromatogramm.

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,075 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 15,32
Unverdünnt 16,47 Atom-% D, entsprechend 1,98 D-Atomen pro Molekel.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 5, Kurve 10.

9. Behandlung von Cyclohexan mit Deuterium unter den Bedingungen der katalytischen Deuterierung

500 mg Cyclohexan¹⁾ gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 24 Std. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt. Das Produkt wurde isoliert und gereinigt wie oben beschrieben.

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,285 Atom-% D, entsprechend 0,034 D-Atomen pro Molekel.

10a. Katalytische Deuterierung des Cyclodecins

150 mg Cyclodecin gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator in einer Deuterium-Atmosphäre während 215 Min. gerührt, wobei das Gasvolumen von 111 cm³ auf 55,5 cm³ zurückging; Aufnahme 55,5 cm³ (ber. 2 Mol 56 cm³).

Das Produkt wurde isoliert und gereinigt wie vorher beschrieben. Zur Deuteriumbestimmung wurden 3,972 mg des Produktes mit 60,070 mg gewöhnlichem Cyclodecan verdünnt.

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,93 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 16,00
Unverdünnt 30,98 Atom-% D, entsprechend 6,2 D-Atomen pro Molekel.

10b. Katalytische Deuterierung des Cyclodecins

1,986 g Cyclodecin gelöst in 8 cm³ Deuteroessigsäure und 105 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator wurden während 215 Min. in einer Deuterium-Atmosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 850 cm³ auf 83 cm³ zurückging; Aufnahme 767 cm³ (ber. 2 Mol 762 cm³).

Zur Deuterium-Analyse wurde das Produkt 24,11 mal verdünnt.

1) Gereinigt durch Destillation über Natrium. Eine gaschromatographische Analyse zeigte keine Anwesenheit von Cyclohexen oder Benzol.

$C_{10}^{(HD)}_{20}$	Ber.	C 85,49	H + D 14,51%
	Gef.	C 85,56	H + D 14,64%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,16 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 24,11

Unverdünnt 2,797 Atom-% D, entsprechend 5,6 D-Atomen pro Molekel.

IR. -Absorptionsspektrum Fig. 4, Kurve 5.

10 c. Katalytische Deuterierung des Cyclodecins in Wasserstoff-Atomosphäre

150 mg Cyclodecin gelöst in 5 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 50 mg vorhydriertem Platinoxid-Katalysator (der Katalysator adsorbierte 11,5 cm³ Wasserstoff) während 215 Min. in einer Wasserstoff-Atomosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 67,5 cm³ auf 11,5 cm³ zurückging; Aufnahme 56 cm³ (ber. 2 Mol 56 cm³).

Das Cyclodecan wurde isoliert und gereinigt wie vorher. Zur Deuteriumbestimmung wurden 4,408 mg des Produktes mit 43,815 mg gewöhnlichem Cyclodecan verdünnt.

Deuteriumgehalt: Gemessen 2,22 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 10,94

Unverdünnt 24,29 Atom-% D, entsprechend 4,9 D-Atomen pro Molekel.

11. Katalytische Deuterierung des Cyclotetradecins

1,50 g Cyclotetradecin gelöst in 15 cm³ Deuteroessigsäure wurden mit 100 mg vordeuteriertem Platinoxid-Katalysator während 270 Min. in einer Deuterium-Atomosphäre gerührt, wobei das Gasvolumen von 472 cm³ auf 57 cm³ zurückging; Aufnahme 415 cm³ (ber. 2 Mol. 410 cm³).

Die filtrierte Lösung wurde mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Die Pentanauszüge wurden mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Abdampfung des Lösungsmittels hinterliess 1,45 g (96% d. Th.) rohes Cyclotetradecan, welches nach zweimaliger Umkristallisation aus Alkohol bei 53 - 54⁰ schmolz. Zur Deuteriumbestimmung wurde eine Probe des Produktes erneut aus Alkohol umkristallisiert, sublimiert und 10,81 mal mit gewöhnlichem Cyclotetradecan verdünnt.

$C_{14}^{(HD)}_{28}$	Ber.	C 85,44	H + D 14,56%
	Gef.	C 85,49	H + D 14,53%

Deuteriumgehalt: Gemessen 1,50 Atom-% D

Verdünnungsfaktor 10,81

Unverdünnt 16,215 Atom-% D, entsprechend 4,54 D-Atomen pro Molekel.

Herstellung von Cyclodecan- [1,1-D₂]

Aethylen-di-thiokeetal von Cyclodecanon¹⁾

2,5 g Di-thio-aethylenglycol und 4 cm³ einer 45 proz. Lösung von Bortrifluorid in Aether wurden zu einer Lösung von 2,05 g Cyclodecanon in 2 cm³ abs. Aether zugegeben. Darauf schüttelte man die Mischung während 30 Min. und liess sie über Nacht bei 0°. Durch Abfiltrieren des Produktes, Waschen mit 1-n. Natronlauge und dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man 2,52 g (80% d. Th.) Aethylen-di-thiokeetal vom Smp. 47 - 48°. Zur Analyse wurde eine Probe davon sublimiert.

C ₁₂ H ₂₂ S ₂	Ber.	C 62,58	H 9,63%
	Gef.	C 62,54	H 9,66%

Reduktive Desulfurierung des Aethylen-di-thioketals von Cyclodecanon mit deuteriertem Raney-Nickel

Eine Mischung von 2,0 g Cyclodecanon-aethylen-di-thiokeetal, ca. 20 g deuteriertem Raney-Nickel²⁾ und 250 cm³ abs. Dioxan wurden am Rückfluss 3 Std. erhitzt. Die Lösung wurde durch Celit filtriert, mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Die Pentanauszüge wurden mit mehreren Portionen Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes bei 80 - 85° und 15 mm wurden 1,6 g rohes Cyclodecan erhalten.

Das Produkt wurde mit 450 mg Lithiumaluminiumhydrid behandelt um allfällige Carbonylunreinigungen zu reduzieren und aus 50 g Aluminiumoxyd (Akt. I) mit Pentan eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und zweimaliger Destillation über Na-

1) Das Aethylen-di-thiokeetal von Cyclononanon wurde bei der gleichen Methode in 75% Ausbeute hergestellt. Das reine Produkt wies einen Smp. von 27 - 28° auf.

2) W.A. Bonner, J. Am. chem. Soc. 79, 2469 (1957).

trium bei 80 - 85^o und 15 mm erhielt man 1,4 g deuteriertes Cyclodecan. Zur Deuterium-Analyse wurden 5,897 mg des Produktes mit 66,973 mg gewöhnlichem Cyclodecan verdünnt.

$C_{10}(HD)_{20}$	Ber.	C 85,52	H+D 14,48%
	Gef.	C 85,59	H+D 14,39%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,825 Atom-% D
Verdünnungsfaktor 12,36
Unverdünnt 10,20 Atom-% D, entsprechend 2,04 D-Atomen pro Molekel.

IR.-Absorptionsspektrum Fig. 3, Kurve 2.

Behandlung von Cyclodecan mit deuteriertem Raney-Nickel unter den Bedingungen der reduktiven Desulfurierung

200 mg Cyclodecan wurden mit ca. 2 g deuteriertem Raney-Nickel und 25 cm³ abs. Dioxan am Rückfluss während 3 Std. erhitzt. Das Produkt wurde isoliert und gereinigt wie oben beschrieben.

$C_{10}(HD)_{20}$	Ber.	C 85,59	H+D 14,41%
	Gef.	C 85,31	H+D 14,36%

Deuteriumgehalt: Gemessen 0,245 Atom-% D, entsprechend 0,049 D-Atomen pro Molekel.

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.

Lebenslauf

Am 4. Juni 1927 wurde ich in Guatemala geboren. Nach dem Besuch der dortigen Primar- und Mittelschule trat ich 1944 in die Harvard University ein, wo ich 1947 das Diplom "Bachelor of Arts" erhielt. Nach weiterer Ausbildung an der Harvard University, setzte ich im Jahre 1950 die Studien an der Stanford University fort, wo ich 1952 den Grad "Master of Science" erwarb.

Seit Ende 1952 bin ich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich immatrikuliert, wo ich die vorliegende Promotionsarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka und Herrn Prof. Dr. V. Prelog ausführte.

Zürich, im Oktober 1957

Edgar A. Wunderlich