

Eine einfache Synthese makrocyclischer Kohlenwasserstoffe durch Metathese von Cycloolefinen¹

Siegfried Warwel,* Hans Kätker

Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Worringer Weg 1, D-5100 Aachen, West Germany

A Simple Synthesis of Macroscopic Hydrocarbons by Metathesis of Cycloolefins

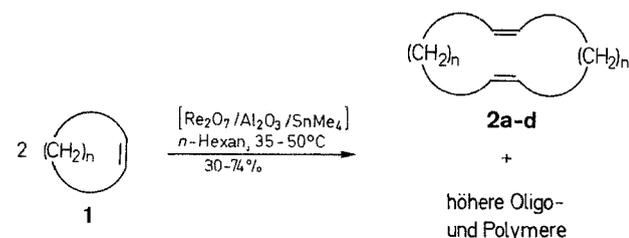
Metathesis of cycloolefins normally leads to unsaturated polymers. Using rheniumheptoxide on alumina, activated by tinctetramethyl and working in dilution via soxhlet-similar circulation system the metathesis reaction was directed to macrocyclic dienes, which are the dimers of the initial cycloolefins. Starting with C₇-, C₉- and C₁₀-cycloolefins symmetric macrocyclic C₁₄-, C₁₈- and C₂₀-dienes are obtained in yields of 58–74%. The metathetic dimerization of cyclooctene leads to 1,9-cyclohexadecadiene in a yield of 30%. By hydrogenation at room temperature and normal hydrogen-pressure all cycloolefins were converted quantitatively to cycloalkenes (catalyst: potassium on alumina) or to cycloalkanes (catalyst: palladium on carbon).

Synthesen makrocyclischer Kohlenwasserstoffe mit mehr als 12 C-Atomen sind nach herkömmlichen Methoden vielstufig und chemikalienintensiv. Wir berichten hier über ein einfaches und effektives Verfahren zur Darstellung von Carbocyclen mit 14, 16, 18 und 20 C-Atomen in Form symmetrischer Alkadiene, Alkene und Alkane *via* Metathese² von C₇- bis C₁₀-Cycloolefinen.

Cycloolefine werden an typischen Metathesekatalysatoren normalerweise in ungesättigte, vorzugsweise lineare Polymere überführt, wobei nach dem allgemein für die Olefin-Metathese akzeptierten Reaktionsmechanismus Metallcarbene als zentrale Zwischenstufen angesehen werden^{2,3}.

Durch intramolekulare "back-biting"-Reaktionen des Metallcarben-Zentrums einer wachsenden Polymerkette mit C=C-Bindungen desselben Moleküls werden cyclische Oligomere gebildet, die eine homologe Reihe aus den Vielfachen des eingesetzten Cycloolefins darstellen.⁴

Durch den Einsatz eines bei milden Bedingungen sehr aktiven heterogenen Metathese-Katalysators (Rheniumheptoxid/Aluminiumoxid + Zinntetramethyl), Anwendung des Verdünnungsprinzips und Durchführung der Reaktion in einer Umlaufapparatur, in der Folgereaktionen primär gebildeter Metathese-Produkte weitgehend vermieden werden, gelang uns nun eine Steuerung der Metathese von Cycloolefinen **1** zu ihren Dimeren **2**.



Die Cycloalkadiene **2** können aus den Reaktionsprodukten durch Sublimation (für **2a**) oder Rektifikation (**2b–2d**) in reiner Form isoliert werden. Die Produktausbeuten betragen – mit Ausnahme für **2b** – ca. 60–75% (Tabelle 1); **2b** wird nur in einer Ausbeute von 30% isoliert (s. auch⁵).

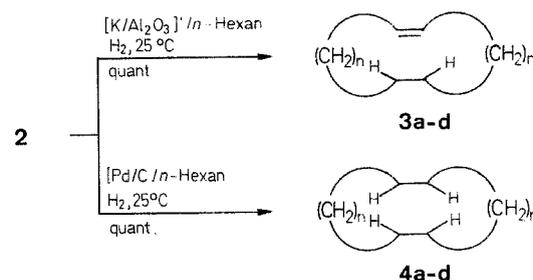
Drucklos und bei Raumtemperatur gelingt sowohl die partielle Hydrierung von **2** an Kalium/Aluminiumoxid zu den entsprechenden makrocyclischen Alkenen **3** als auch die vollständige

Hydrierung von **2** an Palladium/Kohlenstoff oder Palladium/Bariumsulfat zu den Cycloalkanen **4**.

Tabelle 1. Synthese symmetrischer Cycloalkadiene **2a–2d**

Produkt	n	Umsatz von 1 (%)	Selektivität zu 2 (%)	Ausbeute ^a von 2 (%)	Ringgröße von 2
2a	5	85	80	68	C ₁₄
2b	6	90	34	30	C ₁₆
2c	7	99	74	74	C ₁₈
2d	8	97	59	58	C ₂₀

^a Isoliertes reines Produkt **2**. Ausbeute bezogen auf eingesetztes **1**.



Die partielle Hydrierung **2** → **3** nach Hubert⁶ verläuft bemerkenswerterweise absolut selektiv; eine durch den hochaktiven Isomerisierungskatalysator Kalium/Aluminiumoxid initiierte Doppelbindungsisomerisierung zu konjugierten Cycloalkadienen ist hierbei der Hydrierung vorgelagert.

Die Zusammensetzung der Konfigurationsisomeren von **2** und **3** sowie die physikalischen und spektroskopischen Daten der von uns hergestellten makrocyclischen Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Cycloalkadiene (**2**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Herstellung von **2** erfolgt in einer soxhlet-ähnlichen Umlaufapparatur (Abbildung 1) unter Argon-Schutzgasatmosphäre.

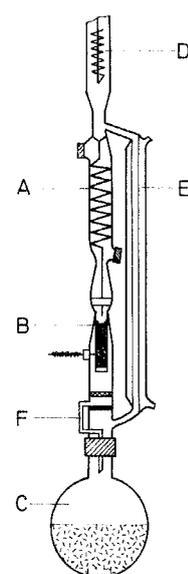


Abbildung 1. Umlaufapparatur zur metathetischen Dimerisierung von Cycloolefinen

Hier ist der heterogene Rhenium-Katalysator Re₂O₇/Al₂O₃ (3.5% (w/w) Re₂O₇ auf γ-Al₂O₃; Strangpresslinge, CK 300 der Firma Akzo),⁷ der vor Reaktionsbeginn mit einer 0.25 M Lösung von Zinntetramethyl in n-Hexan getränkt wurde (molares Verhältnis Re₂O₇/Sn(CH₃)₄ = 1:3) als Schüttbett im Extraktorteil (B) angeordnet. Im Kolben (C) wird **1** zusammen mit einem niedriger siedenden

Tabelle 2. Cycloalkadiene **2a–2d**, Cycloalkene **3a–3d** und Cycloalkane **4a–4d**

Pro- dukt	Summenformel ^a (Molmasse)	Schmp. ^b (°C) oder Sdp. (°C/Torr)	Isomere ^c (%)	IR (KBr) ^d ν (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^e	MS (70 eV) ^f m/z (%)
2a	C ₁₄ H ₂₄ (192.3)	66	87.8 <i>tr.</i> , <i>tr.</i> , 8.7 <i>c.</i> , <i>tr.</i> , 3.5 <i>c.</i> , <i>c.</i>	1664, 1652 (w); 1462, 1433 (s); 974, 964 (s); 719 (s)	1.33 (s, 12H); 2.02 (s, 8H); 5.20 (m, 4H)	192 (M ⁺ , 11); 67 (100)
2b	C ₁₆ H ₂₈ (220.4)	115/0.001	23.1 <i>tr.</i> , <i>tr.</i> , 59.2 <i>c.</i> , <i>tr.</i> , 17.7 <i>c.</i> , <i>c.</i>	1650 (w); 1460, 1440 (s); 970 (s); 725 (s)	1.31 (s, 16H); 2.03 (s, 8H); 5.40 (m, 4H)	220 (M ⁺ , 21); 41 (100)
2c	C ₁₈ H ₃₂ (248.5)	35–36	62.4 <i>tr.</i> , <i>tr.</i> , 26.1 <i>c.</i> , <i>tr.</i> , 11.5 <i>c.</i> , <i>c.</i>	1640 (m); 1465, 1440 (s); 965 (s); 720 (s)	1.30 (s, 20H); 2.00 (s, 8H); 5.30 (m, 4H)	248 (M ⁺ , 20); 80 (100)
2d	C ₂₀ H ₃₆ (276.5)	110/0.001	40.5 <i>tr.</i> , <i>tr.</i> , 49.4 <i>c.</i> , <i>tr.</i> , 10.1 <i>c.</i> , <i>c.</i>	1650 (w); 1465, 1445 (s); 970 (s); 722 (s)	1.30 (s, 24H); 2.00 (s, 8H); 5.35 (m, 4H)	276 (H ⁺ , 24); 80 (100)
3a	C ₁₄ H ₂₆ (194.4)	65/0.01	89.1 <i>tr.</i> , 10.9 <i>c.</i>	1670 (w); 1460, 1442 (s); 969 (s); 715 (m)	1.37 (s, 20H); 2.00 (s, 4H); 5.30 (m, 2H)	194 (M ⁺ , 12); 41 (100)
3b	C ₁₆ H ₃₀ (222.4)	95/0.01	90.8 <i>tr.</i> , 9.2 <i>c.</i>	1670 (m); 1460, 1440 (s); 968 (s); 718 (m)	1.33 (s, 24H); 2.05 (s, 4H); 5.35 (m, 2H)	222 (M ⁺ , 16); 41 (100)
3c	C ₁₈ H ₃₄ (250.5)	40–42	80.7 <i>tr.</i> , 19.3 <i>c.</i>	1655 (w); 1460, 1442 (s); 965 (s); 720 (m)	1.40 (s, 28H); 2.07 (s, 4H); 5.39 (m, 2H)	250 (M ⁺ , 8); 41 (100)
3d	C ₂₀ H ₃₈ (278.5)	125/0.001	71.0 <i>tr.</i> , 29.0 <i>c.</i>	1655 (w); 1460, 1442 (s); 968 (s); 720 (m)	1.37 (s, 32H); 2.07 (s, 4H); 5.40 (m, 2H)	278 (M ⁺ , 4); 55 (100)
4a	C ₁₄ H ₂₈ (196.4)	52	–	–	1.30 (s, 28H)	196 (M ⁺ , 32); 98 (100)
4b	C ₁₆ H ₃₂ (224.4)	61	–	–	1.32 (s, 32H)	224 (M ⁺ , 34); 55 (100)
4c	C ₁₈ H ₃₆ (252.5)	70	–	–	1.32 (s, 36H)	252 (M ⁺ , 25); 55 (100)
4d	C ₂₀ H ₄₀ (280.5)	65	–	–	1.32 (s, 40H)	280 (M ⁺ , 29); 43 (100)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C ± 0.06, H ± 0.40.

^b Unkorrigiert, Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli.

^c Konfigurationsisomere: *tr* = *trans*, *c* = *cis*; ermittelt durch GC, Siemens Siechromat, 50 m × 0.25 mm ID, Fused Silica OV1, 50–280 °C, 5 min isotherm, 8 °C/min, 1.0 bar N₂.

^d Perkin-Elmer 782 Infrarotspektrometer.

^e Varian EM 390 (90 MHz) Spektrometer.

^f Varian MAT 112S Spektrometer.

Tabelle 3. Reaktionsansätze und Ausbeuten (**1** → **2**)

		a	b	c	d
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃	(g)	6.7	11.2	9.4	8.1
Cycloolefin 1	(g)	11.6	22.7	21.1	13.5
	[mmol]	121	206	170	98
<i>n</i> -Hexan	(g)	27 ^a	92	49	38
Ausbeute 2	(g)	7.9	6.8	15.6	7.8

^a Hier: *n*-Pentan.

Alkan (30% w/w **1**, 70% w/w *n*-Hexan) zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Lösungsmitteldämpfe, die geringe Mengen **1** enthalten, werden durch ein beheizbares Seitenrohr (E) einem Intensivkühler (D) (– 25 °C) zugeführt.

Das Kondensat wird in einem Vorheizler (A) auf 50 °C temperiert und rieselt anschließend durch die Katalysatorschicht. Über das Seitenrohr (F) gelangen Lösungsmittel und Reaktionsgemisch in den Kolben zurück, wo nicht umgesetztes **1** durch Verdampfen erneut dem Katalysator zugeführt wird, während sich **2** und höhere Oligomere in (C) anreichern. Nach 72 h wird das Lösungsmittel sowie nicht umgesetztes **1** abdestilliert und **2** durch Rektifikation im Vakuum isoliert.

Bei Einsatz von **1a** wird die Metathese-Reaktion bei 35 °C und einer Reaktionszeit von 24 h sowie Verwendung von *n*-Pentan als Lösungsmittel durchgeführt. Die Isolierung von **2a** erfolgt hier durch Sublimation bei 60 °C/0.001 Torr.

Cycloalkene (**3**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur partiellen Hydrierung von **2** wird das Cycloalkadien (2 g) in *n*-Hexan (20 mL) gelöst und zu K/Al₂O₃ [5.25 g; hergestellt aus 0.25 g (6 mmol) Kalium und 5 g (49 mmol) Aluminiumoxid (Woelm Super N)] gegeben. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur 3 h lang H₂ mittels einer Fritte eingeleitet. Nach weiteren 48 h unter leichtem H₂-Überdruck wird der Katalysator abfiltriert und **3** durch Rektifikation isoliert. Die Hydrierung von **2** läuft quantitativ mit 100%-iger Selektivität zu **3** ab.

Cycloalkane (**4**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die vollständige Hydrierung von **2** (2.5 g) in Gegenwart von Pd/C (0.27 g; % w/w Palladium) in *n*-Hexan (10 mL) erfolgt unter intensivem Schütteln bei leichtem H₂-Überdruck bei Raumtemperatur. Der Fortgang der Reaktion wird an einer Gasburette verfolgt. Nach Aufnahme des theoretisch notwendigen Wasserstoffs wird der Katalysator abfiltriert und **4** durch Rektifikation isoliert. Die Produkte werden aus Ethanol umkristallisiert. Die Hydrierung von **2** zu **4** ist quantitativ.

Received: 12 March 1987; revised: 7 May 1987

(1) Olefin-Metathese: 16. Mitteilung. 15. Mitteilung: Warwel, S., Kätker, H., Rauenbusch, C. *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 702.

(2) Übersichten:

- Ivin, K. J. *Olefin-Metathesis*, Academic Press, London, 1983.
Dragutan, V., Balaban, A. T., Dimonic, M. *Olefin Metathesis and Ring-Opening-Polymerization of Cycloolefins*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985.
- (3) Herisson, J. L., Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
(4) Höcker, H., Musch, R. *Makromol. Chem.* **1972**, *157*, 201.
(5) Eberle, H. J., Kreuzer, F. H., Zeitler, N. *German Offen. DE 3 524 977* (1986), Consortium für elektrochemische Industrie GmbH; *C. A.* **1986**, *105*, 174798.
(6) Hubert, A. J. *J. Chem. Soc.* **1967**, 2149.
(7) Warwel, S., Ridder, H., Hachen, G. *Chem. Ztg.* **1983**, *107*, 115.
(8) Haag, W. O., Pines, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 287.