

Synthese von hochgliedrigen Cycloalkadienen

Gottfried SCHILL und Ulrich KELLER

Chemisches Laboratorium der Universität,
D-78 Freiburg, Albertstr. 21

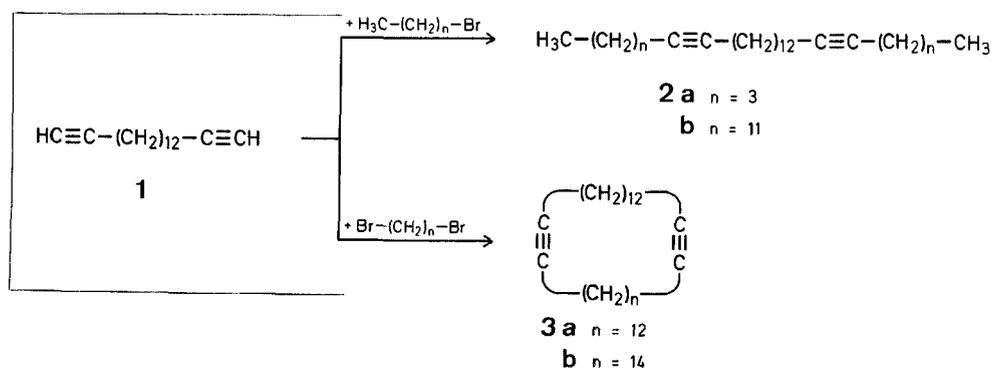
Cycloalkadiene des Typs **3** mit 11–22 Ringgliedern sind in guter Ausbeute durch Reaktion der Dinatrium-Salze von α,ω -Alkadienen mit α,ω -Dibrom-alkanen in flüssigem Ammoniak erhältlich¹. Die Umsetzungen können in relativ konzentrierter Lösung ausgeführt werden, sie benötigen jedoch Reaktionszeiten zwischen zwei und sieben Tagen. Infolge der abnehmenden Löslichkeit der Ausgangsverbindungen mit steigender Kettenlänge war es nicht möglich, Cycloalkadiene mit mehr als 22 Ringgliedern herzustellen. Auch durch Zusatz organischer Lösungsmittel oder in Aminen als Reaktionsmedium ließ sich die Methode nicht auf die Herstellung noch höhergliedriger Cycloalkadiene ausdehnen.

Einige 10- und 11-gliedrige Ringe wurden in niedriger Ausbeute durch Umsetzung der Dilithium-Salze von 1,8-Diäthynyl-naphthalin mit Dihalogen-alkanen in Tetrahydrofuran/Äther erhalten².

Natrium-Verbindungen von Alkylacetylenen lassen sich nach Normant *et al.*³ auch in HMPT/THF-Gemischen mit Alkylhalogeniden in guten Ausbeuten zu Dialkylacetylenen umsetzen. Zur Vervollständigung der Reaktion ist jedoch mehrstündiges Erwärmen auf 50–90° erforderlich.

Lithium-Verbindungen von Alkylacetylenen wurden mit Alkylhalogeniden in flüssigem Ammoniak⁴, flüssigem Ammoniak/Tetrahydrofuran-Gemischen^{5,6}, Dioxan^{5,7} oder Diäthylenglykol-dimethyläther⁸ in teilweise guten Ausbeuten alkyliert. In Dioxan und Diäthylenglykol-dimethyläther ist für den Ablauf der Reaktion jedoch vielständiges Erwärmen auf höhere Temperaturen notwendig.

Wir haben gefunden, daß sich das Dilithium-Salz von Hexadeca-1,15-diin, hergestellt aus **1** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran, nach Zusatz von HMPT mit Alkylbromiden in guten Ausbeuten alkylieren läßt⁹. Die Umsetzungen zu **2a** und **2b** verlaufen schon unterhalb Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten vollständig. Durch Verwendung von α,ω -Dibrom-alkanen in ~0.1–0.01 molarer Lösung sind hochgliedrige Cycloalkadiene in guten Ausbeuten erhältlich. Wir haben auf diese Weise die 28- und 30-gliedrige Ringe **3a** und **3b** synthetisiert (Tabelle 1).



Hexadeca-1,15-diin (**1**)¹¹:

In eine Lösung von Natrium (4.6 g, 0.2 g-atom) in flüssigem Ammoniak (250 ml) wird unter Rühren solange Acetylen eingeleitet, bis die blaue Farbe verschwindet. Man läßt Dimethylformamid (80 ml) zutropfen, verdampft das Ammoniak und

Tabelle 1. Umsetzung von Hexadeca-1,15-diin (1) mit Mono- und Dibromalkanen

Verbindung	Ausbeute %	F	Analyse
2a	88	16–17°	C ₂₄ H ₄₂ ber. C 87.19 H 12.81 330.6 gef. 87.06 12.80 N. M. R. (CCl ₄): τ = 9.1 (t, CH ₃ , 6H), 8.4–8.9 (m, CH ₂ , 28H), 7.7–8.1 (m, C≡C—CH ₂ , 8H)
2b	57	57–58°	C ₄₀ H ₇₄ ber. C 86.56 H 13.44 555.0 gef. 86.52 13.77
3a ^a	38	59–61 ^{a,b}	C ₂₈ H ₄₈ ber. C 87.42 H 12.58 384.7 gef. 87.55 12.63 Mol. Gew. 386 ^c N. M. R. (CCl ₄): τ = 8.3–8.9 (m, CH ₂ , 40H), 7.7–8.1 (m, C≡C—CH ₂ , 8H)
3b	35	52–54 ^{a,b}	C ₃₀ H ₅₂ ber. C 87.30 H 12.70 412.7 gef. 87.24 12.98 Mol. Gew. 414 ^c

^a Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator ergab Cyclooctacosanon (F: 47–48°) in Übereinstimmung mit Lit.¹⁰.

^b Nach Umkristallisieren aus Äthanol.

^c Dampfdruck-osmometrisch bestimmt.

läßt anschließend eine Lösung von 1,12-Dibrom-dodecan (16.5 g, 0.05 mol) in Dimethylformamid (50 ml) zutropfen. Nach dreistündigem Erwärmen auf 70° wird unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert. Man äthert aus, wäscht die organische Phase mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petroläther (Kp 60–70°) an Aluminiumoxid (Woelm, basisch, Aktivitätsstufe II–III) chromatographiert; Ausbeute: 5.9 g (55%); F: 43–44° (Lit.¹², F: 44–45°).

Alkylierung von Hexadeca-1,15-diin (1) mit Mono- und Dibromalkanen; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1 (324 mg, 1.5 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) läßt man unter Rühren und unter Stickstoff bei 0° eine Lösung von Butyllithium (1.65 mmol, ~2N Lösung in Hexan) zutropfen. Zu dem weißen Niederschlag des Dilithium-Salzes gibt man langsam eine Lösung des Mono- bzw. Dibromalkans (3 mmol Bromalkan bzw. 1.5 mmol α,ω-Dibrom-alkan) in HMPT (20 ml). Nach Erwärmen auf Raumtemperatur (~20 min) wird mit Wasser versetzt. Man äthert aus, wäscht die ätherische Phase mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, trocknet und dampft ein. Der Rückstand wird mit Petroläther (Kp: 60–70°) an Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe II–III) chromatographiert.

Für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Eingang: 7. Mai 1972

¹ A. J. HUBERT, J. DALE, *Chem. & Ind.* **1961**, 249, 1224.

J. H. WOTIZ, R. F. ADAMS, C. G. PARSONS, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 373 (1961).

J. DALE, A. J. HUBERT, G. S. D. KING, *J. Chem. Soc.* **1963**, 73.

A. J. HUBERT, J. DALE, *J. Chem. Soc.* **1963**, 86.

A. J. HUBERT, M. HUBERT, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5779.

² A. NISSEN, H. A. STAAB, *Chem. Ber.* **104**, 1191 (1971).

³ T. CUVIGNY, H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. France* **1965**, 1872.

H. NORMANT, *Angew. Chem.* **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem. Intern. Edit.* **6**, 1046 (1967).

⁴ R. E. A. DEAR, F. L. M. PATTISON, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 622 (1963).

⁵ B. B. ELSNER, P. F. M. PAUL, *J. Chem. Soc.* **1951**, 893.

⁶ D. E. AMES, A. N. COVELL, T. G. GOODBURN, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4373, und frühere Arbeiten.

⁷ P. B. LUMB, J. C. SMITH, *J. Chem. Soc.* **1952**, 5032.

H. H. SCHLUBACH, K. REPENNING, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 37 (1958).

N. A. NELSON, J. C. WOLLENSAK, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6626 (1958).

G. GRIMME, J. KRACHT, *Chem. Ber.* **96**, 3370 (1963).

⁸ K. EITER, *Angew. Chem.* **84**, 67 (1972); *Angew. Chem. Intern. Edit.* **11**, 60 (1972).

⁹ Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen wurde uns bekannt, daß in gleicher Weise offenkettige Dialkylacetylene erhalten wurden: M. SCHWARZ, R. M. WATERS, *Synthesis* **1972**, 567.

¹⁰ L. RUZICKA, M. STOLL, H. W. HUYSER, H. A. BOEKENOGEN, *Helv. Chim. Acta* **13**, 1152 (1930).

¹¹ vgl. E. F. JENNY, K. D. MEIER, *Angew. Chem.* **71**, 245 (1959).
E. F. JENNY, J. DRUEY, *Helv. Chim. Acta* **42**, 401 (1959).

¹² R. LESPIAU, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **37**, 421 (1925).