

Synthesewege zu Cycloalkalinen mittlerer Ringgröße

Herbert MEIER

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Synthetic routes to stable cycloalkynes of medium ring size are discussed. Included are systems having additional unsaturated functions or aromatic rings and cycloalkynes containing heteroatoms in the ring. A bibliography of previous reviews providing information on cycloalkynes is given¹⁻⁴.

1. Stability and Isomerization Tendency of Cycloalkynes
2. Syntheses of Cycloalkynes
 - 2.1. Dehalogenation Reactions
 - 2.2. Dehydrohalogenation Reactions
 - 2.3. Oxidative Elimination of Nitrogen from Bis-hydrazones and 1,2,3-Triazoles
 - 2.4. Photolytic Elimination of Nitrogen from Bis-tosylhydrazones
 - 2.5. Thermolysis of Bicyclic Compounds

1. Stabilität und Isomerisierungstendenz von Cycloalkinen

Die lineare Anordnung von vier Kohlenstoffatomen beim Einbau einer $C\equiv C$ -Dreifachbindung in ein carbocyclisches Ringsystem wird mit abnehmender Ringgröße problematisch. Beim 9-Ring und kleineren Ringen tritt eine geometrische Ringspannung auf, die vor allem eine Deformation des 180° -Winkels am sp -Kohlenstoff bewirkt, der mit $0.35 \text{ m dyn} \cdot \text{\AA} / \text{rad}^2$ von allen beteiligten Strukturelementen weitaus die kleinste Kraftkonstante hat⁵. Das niedrigste, in Substanz isolierbare unsubstituierte Cycloalkin ist das Cyclooctin⁶ (**1**), für das aus der Hydrierungswärme eine Spannungsenergie von 7 kcal/mol berechnet wurde². Cycloheptin (**2**) und die kleineren Homologen lassen sich nur intermediär nachweisen. Mit dem 3,3,7,7-Tetramethylcycloheptin und dem 3,3,7,7-Tetramethyl-5-thiacycloheptin (**3**) existieren jedoch zwei stabile Siebenring-Cycloalkine^{7,8}. Die Dreifach-Bindung, das reaktive Zentrum dieser stark gespannten Moleküle, ist dabei jeweils von 4 Methylgruppen abgeschirmt.

Der Einbau zusätzlicher ungesättigter oder aromatischer Gruppierungen in den Cycloalkin-Ring kann die Ringspannung erhöhen. Auf diese Weise gelangt man auch bei den Systemen mit 10–12 Ringgliedern zu gespannten Verbindungen. Für die ther-

- 2.6. Fragmentation of α, β -Epoxy-ketone Derivatives
 - 2.7. Photochemical Valence Isomerization of 1,4:2,3-Bis-[polymethylene]-cyclobutenes
 - 2.8. Ring Closure of Open-Chain Alkynes by Coupling Reactions
 3. Comparison of the Methods for the Preparation of Cycloalkynes
- Es wird eine Übersicht zu den verschiedenen Synthesemöglichkeiten für stabile, in Substanz isolierbare Cycloalkine mittlerer Ringgröße (7–12 Ringglieder) gegeben. Hierbei sind auch Carbocyclen mit weiteren ungesättigten Gruppen oder aromatischen Ringen berücksichtigt sowie Cycloalkine, die Heteroatome im Ring enthalten. Die Chemie der Cycloalkine wurde bisher verschiedentlich in Zusammenfassungen oder im Rahmen größerer Themenstellungen abgehandelt¹⁻⁴.

modynamische Stabilität spielt dann außer der geometrischen Spannung und der van der Waals'schen Wechselwirkung nicht direkt aneinandergebundener Atome (Pitzer-Spannung) auch die transannulare Wechselwirkung von Zentren hoher π -Elektronendichte eine Rolle. So läßt sich zum Beispiel das Cyclodecadiin-Derivat **4** (Tab. 1), das zwar keine geometrische Spannung aber zwei räumlich eng benachbarte Acetylen-Gruppen hat, nicht isolieren⁹. Tab. 1 gibt eine Aufstellung über die zum Teil hoch gespannten aber bei Zimmertemperatur isolierbaren Systeme und Verbindungen, die bisher nur als Zwischenprodukte in Lösung oder bei tiefen Temperaturen existieren. In der mittleren Spalte sind ungeklärte Verbindungstypen eingetragen, die zu beiden Gruppen in enger Beziehung stehen.

Als spezielle Ergebnisse entnimmt man der Tabelle z. B., daß bis jetzt stabile Cycloalkenine und Cycloalkinone vom 9- bzw. 10-Ring an aufwärts existieren, daß Di-dehydro[n]annulene* mittlerer Ringgröße ($n = 8, 10, 12$) genauso wie das Di-dehydro[6]annulen, das Dehydrobenzol, höchstens intermediär nachweisbar sind, und daß es stabile 10-Ringe mit zwei und 12-Ringe mit vier Acetylen-Gruppierungen gibt.

* Aus als „Monodehydroannulene“ bezeichnet.

¹ R. W. HOFFMANN, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, 1967.

² H. G. VIEHE, *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969.

³ T. F. RUTLEDGE, *Acetylenic Compounds I, II*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1968.

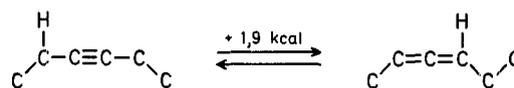
⁴ W. FRANKE, W. ZIEGENBEIN, H. HEISTER, *Zur Herstellung der Acetylen-Bindung*, in W. FOERST, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band III, S. 261, Verlag Chemie, Weinheim, 1961.

⁵ J. W. LINETT, *Quart. Rev.* **1**, 73 (1947).

⁶ A. T. BLOMQUIST, L. H. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2153 (1953).

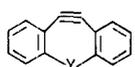
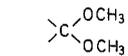
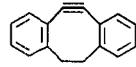
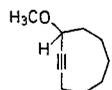
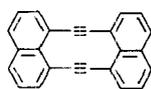
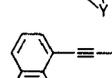
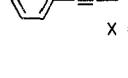
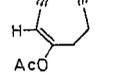
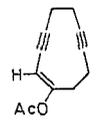
⁷ A. KREBS, H. KIMLING, *Angew. Chem.* **83**, 540 (1971); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **10**, 509 (1971).

Außer den auf transannularen π -Elektronen-Wechselwirkungen beruhenden (Valenz-)Isomerisierungen sind bei cyclischen Acetylenen noch Isomerisierungen zu Allenen und anderen Dienen möglich. Eine $C\equiv C$ -Dreifachbindung inmitten einer Kohlenstoffkette ist im Gegensatz zu einer terminalen Acetylen-Gruppe um ~ 1.9 kcal/mol energieärmer als das isomere Allen¹⁰.

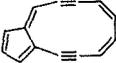
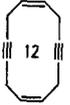


Die Orbitaltheorie verlangt beim Allen nur drei C-Atome in einer linearen Anordnung. Beim Einbau in Ringsysteme ist daher mit abnehmender Ringgröße für Allene eine kleinere geometrische Span-

Tab. 1. Stabilität von Cycloalkinen mittlerer Ringgröße

Ringgröße	<i>in situ</i> oder bei tiefen Temperaturen nachgewiesen	Literatur	ungeklärt	bei Zimmertemperatur isolierbar	Literatur
7	 2  5  6  7  8	11 12, 13, 14	 7 S	 3  Y = $\begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array}$	8 7
8	 9  10	15 16	 8  8  8	 1  11	6 17
9			 9  9	 12  12	18
10	 13  4  17	19 9 20	 10  10  10 $n = 2, 3, 4$	 14  15  16  18  19  20  21  22  23	21 22 19 23 24 25 25 20

Tab. 1. (Fortsetzung)

Ringgröße	<i>in situ</i> oder bei tiefen Temperaturen nachgewiesen	Literatur	ungeklärt	bei Zimmertemperatur isolierbar	Literatur
11	 24	26	 11	 25	27, 28
12	 28	29, 30, 31	 12  12  12 n = 2, 3, 4, 5	 26  27  29  30  <i>cis</i> - 31  <i>trans</i> - 31	22 29, 30, 31 29, 30, 31 32, 33, 34 101

nung als für Acetylene zu erwarten. In der Reihe der unsubstituierten Cycloalkine konnte das aus den thermodynamischen Daten der basen-katalysierten Isomerisierung Acetylen \rightleftharpoons Allen bestätigt werden.

Tab. 2. Freie Energie, Enthalpie und Entropie für die Isomerisierung Cycloalkin \rightleftharpoons Cycloalka-1,2-dien in *t*-Butanol/Kalium-*t*-butanolat bei 373.2° K (100°C)¹⁰.

Ringgröße	ΔF^0 kcal/mol	ΔH^0 kcal/mol	ΔS^0 cal/Grad · mol
9	-1.91	-2.56	-1.7
10	-0.45	-0.45	0.0
11	+0.79	+1.35	+1.5

In entsprechender Weise verschieben sich die Gleichgewichte zwischen Acetylen und Allen (unabhängig von der Ausgangszusammensetzung)¹⁰.

Tab. 3. Acetylen/Allen-Prozentanteile im Gleichgewichtszustand

Ringgröße	Isomerisierung mit Kalium- <i>t</i> -butanolat in <i>t</i> -Butanol		Isomerisierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei -33.4°C
	bei 79.4°C	bei 120.0°C	
9	6/94	8/92	5/95
10	35/65	36/64	47/53
11	76/24	72/28	94/6

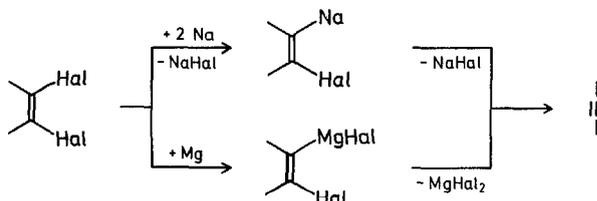
* A. KREBS, H. KIMLING, Tetrahedron Lett. 1970, 761.

Thermodynamisch noch wesentlich stabiler als Acetylene und Allene sind die isomeren Diene mit isolierten und insbesondere mit konjugierten Doppelbindungen. Die zu diesen Isomerisierungen notwendigen doppelten Wasserstoff-Verschiebungen laufen im allgemeinen langsam und erst bei höheren Temperaturen ab. Bei Cycloalkin-Synthesen in Gegenwart starker Basen und bei höheren Temperaturen muß man grundsätzlich mit solchen Isomerisierungen rechnen.

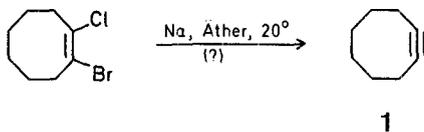
2. Synthese von Cycloalkinen

2.1. Dehalogenierungen von 1,2-Dihalogen-cycloalkanen

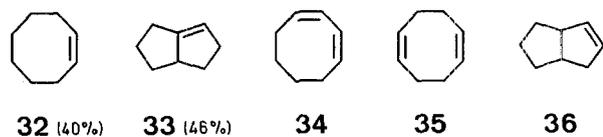
Durch Dehalogenierung von 1,2-Dihalogen-cycloalkanen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, Metallamalgamen oder lithiumorganischen Verbindungen wird die olefinische Doppelbindung in eine C \equiv C-Dreifachbindung übergeführt. Der aus einer Substitutions- bzw. Einschleibungsreaktion und der nachfolgenden β -Eliminierung zusammengesetzte Zweistufenprozeß verläuft über gelegentlich nachweisbare metallorganische Verbindungen



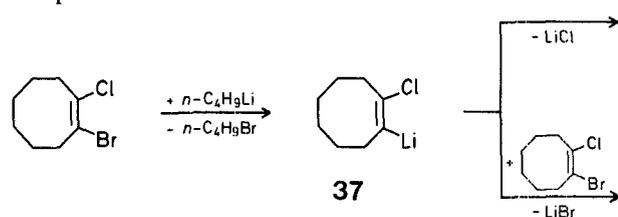
Nach vergeblichen Versuchen, mit dieser Methode Cyclopentin, Cyclohexin und Cycloheptin herzustellen^{35,36,37}, behauptete Domnin 1938 auf diese Weise Cyclooctin (**1**) als erstes Cycloalkin mittlerer Ringgröße erhalten zu haben³⁸.



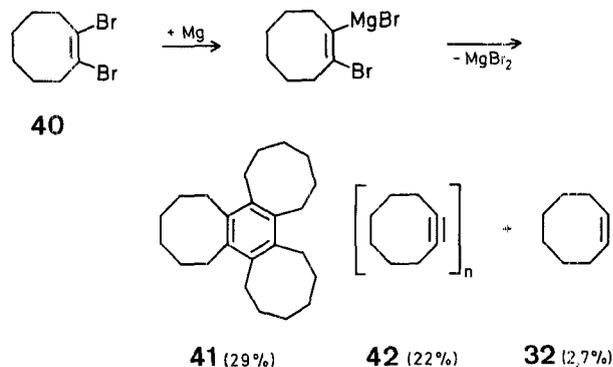
Dieses als „Domnins Cyclooctin“ in die Literatur eingegangene Produkt wurde auf Grund seiner physikalischen Daten stark angezweifelt⁵. Im Gegensatz zu einem Raman-spektroskopischen Nachweis der Dreifachbindung³⁹, der die Anwesenheit von Cyclooctin nahelegt, konnte eine genaue gaschromatographische Untersuchung zeigen, daß Cyclooctin nicht in nachweisbarer Menge vorliegt⁴⁰. Stattdessen wurde aus dem mindestens 9 Verbindungen enthaltenden Gemisch Cycloocten (**32**), Bicyclo[3.3.0]-1⁽²⁾-octen (**33**) und wenig Cycloocta-1,3-dien (**34**), Cycloocta-1,5-dien (**35**) und Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (**36**) isoliert. In dem komplizierten Reaktionsknäuel laufen also eine Reihe von Umlagerungen und transannularen Reaktionen ab.



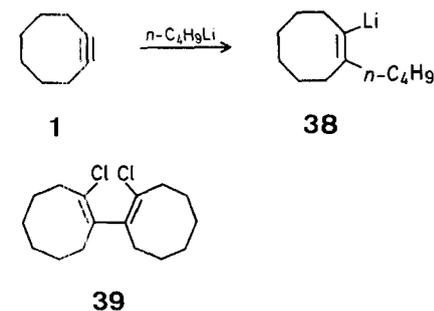
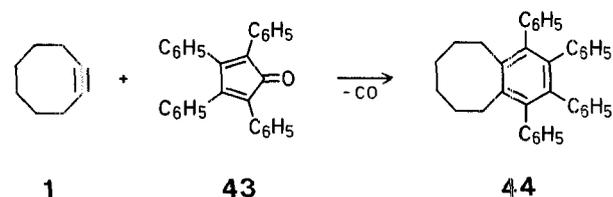
Ersetzt man das Natrium durch Lithium-amalgam, so läßt sich Cyclooctin (**1**) in 3%iger Ausbeute nachweisen⁴¹. Mit Butyllithium als dehalogenierendem Agens entsteht Cyclooctin selbst bei -70° nur in Spuren⁴¹.



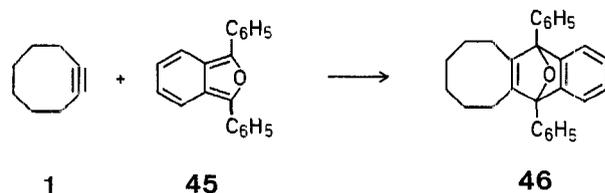
Auch Zink⁴² und Magnesium⁴³ sind zur Enthalo-genierung von 1,2-Dihalogen-cycloalkenen zu Cycloalkinen ungeeignet. So liefert z. B. die Umsetzung von 1,2-Dibrom-cycloocten (**40**) mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran neben wenig *cis*-Cycloocten (**32**), das aus der Reaktion von 1,2-Bis-[brommagnesium]-cycloocten mit dem Solvens entstehen kann⁴⁴ – vor allem trimeres (**41**) und polymeres Cyclooctin (**42**)⁴³.



Wird unter Verwendung eines Dephlegmators das Reaktionsgemisch einer kontinuierlichen Destillation im Stickstoff-Strom unterworfen, so lassen sich in der Vorlage 1,6% Cyclooctin (**1**) mittels einer quantitativ verlaufenden Abfangreaktion mit Tetracyclon (**43**) als **44** nachweisen⁴³.



In Gegenwart von 1,3-Diphenyl-benzo[*c*]furan (**45**) als Abfangreagenz (im Reaktionsgemisch) entstehen 2,3% *cis*-Cycloocten, 4% polymeres Cyclooctin und 76% 5,12-Diphenyl-5,12-oxido-5,6,7,8,9,10,11,12-octahydro-cycloocta[*b*]naphthalin (**46**)⁴³.



⁹ H. A. STAAB, A. NISSEN, J. IPAKTSCHI, *Angew. Chem.* **80**, 241 (1968); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **7**, 226 (1968).

¹⁰ W. R. MOORE, H. R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 86 (1963).

¹¹ G. WITTIG, J. MESKE-SCHÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 65 (1968).

¹² W. TOCHTERMANN, *Angew. Chem.* **74**, 432 (1962).

¹³ W. TOCHTERMANN, K. OPPENLÄNDER, U. WALTER, *Chem. Ber.* **97**, 1318, 1329 (1964).

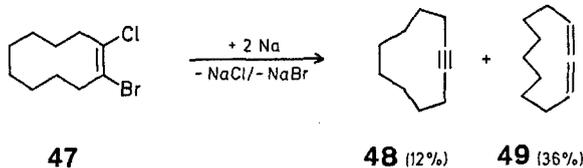
¹⁴ W. TOCHTERMANN, K. OPPENLÄNDER, M. N. D. HOANG, *Liebigs Ann. Chem.* **701**, 117 (1967).

¹⁵ P. E. EATON, C. E. STUBBS, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5722 (1967).

¹⁶ A. KREBS, *Angew. Chem.* **77**, 966 (1965); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4**, 953 (1965).

¹⁷ G. SEITZ, L. POHL, R. POHLKE, *Angew. Chem.* **81**, 427 (1969); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **8**, 447 (1969).

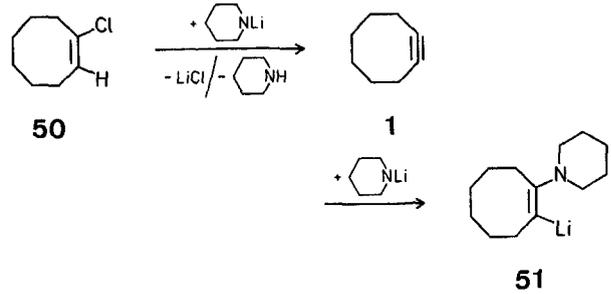
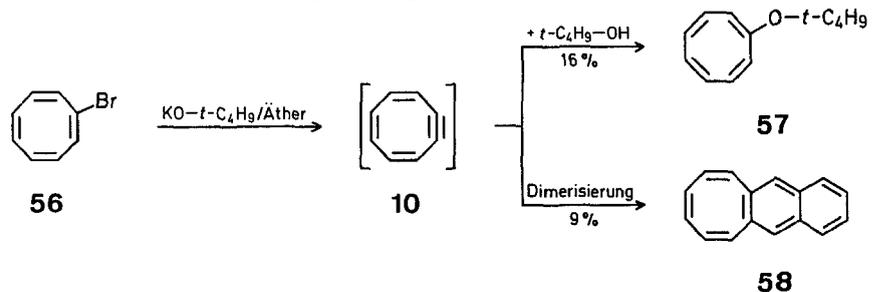
Diese Ergebnisse zeigen, daß Cyclooctin durch die Dehydrierung von 1,2-Dibrom-cycloocten mit Magnesium zwar in großem Umfang entsteht, unter den Reaktionsbedingungen jedoch bei Abwesenheit von Abfangreagentien schnell tri- oder polymerisiert und daher nicht in nennenswerter Menge isoliert werden kann. Behandelt man 1-Chlor-2-brom-cyclodecen (47) bei Zimmertemperatur in absolutem Äther unter Stickstoff mit der dreimolaren Menge an feinverteiltem Natrium^{45,46}, so erhält man 49% Dehalogenierungsprodukt, das aus Cyclodecinen (48) und Cyclododeca-1,2-dien (49) im ungefähren Verhältnis 1:3 besteht. Auch in den 10-Ring läßt sich also eine Dreifachbindung durch Halogen-Abspaltung nur unzulänglich einführen. Die beobachtete Isomerisierung zum cyclischen Allen setzt den präparativen Wert der Methode erheblich herab.



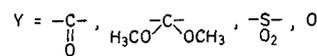
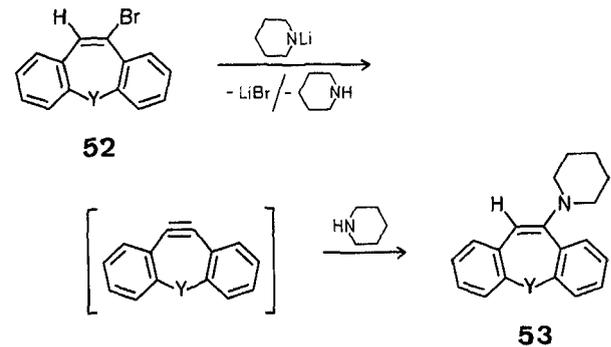
2.2. Dehydrohalogenierungen

2.2.1. β -Dehydrohalogenierung von 1,1- bzw. 1,2-Dihalogen-cycloalkanen und 1-Halogen-cycloalkanen

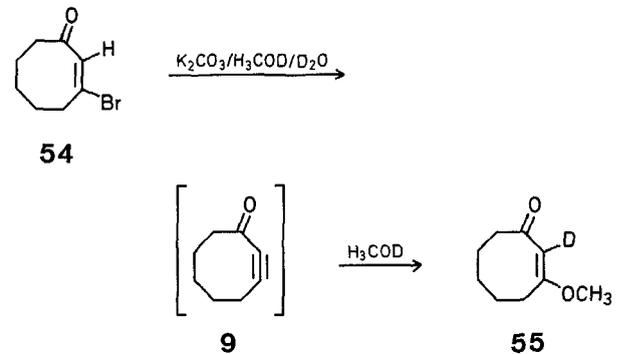
β -Dehydrohalogenierungen mit Basen wie Alkali-oxiden, -hydroxiden, -amiden, -alkoholaten und alkalimetallorganischen Verbindungen sind eine gängige Methode zur Einführung von Doppel- und Dreifachbindungen. Auch tertiäre und raumfüllende sekundäre organische Basen sind geeignet, wenn sie nicht die konkurrierende nukleophile Substitution induzieren. Außerdem ist wichtig, daß sich die verwendete Base oder das gewählte Solvens nicht an das eingesetzte oder intermediär entstandene Olefin oder an das gewünschte Acetylen addiert und so nach einem AE- oder EA-Mechanismus letzten Endes eine Substitution eintritt. Bei der Dehydrohalogenierung von 1-Chlor-cycloocten (50) mit Lithium-piperidid addiert das gebildete Cyclooctin sofort die vorhandene Base⁴⁷.



Weitere Beispiele hierfür sind die Dehydrobromierungen der siebengliedrigen cyclischen Verbindungen 52^{12,13,14}.



und die Dehydrobromierung von 1-Brom-3-oxocycloocten (54)¹⁵.



Auch Dehydrocyclooctatetraen¹⁶ (10) und das verbrückte Dehydrodecapentaen⁴⁸ (59) addieren sofort nach ihrer Bildung durch Bromwasserstoff-Eliminierung die eingesetzte Base.

¹⁸ C. B. REESE, A. SHAW, Chem. Commun. 1970, 1172.

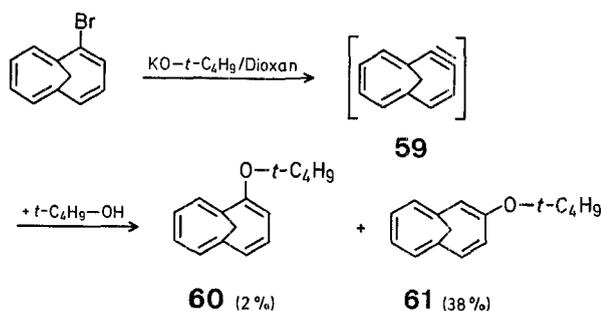
¹⁹ K. GROHMANN, F. SONDHEIMER, Tetrahedron Lett. 1967, 3121.

²⁰ R. WOLOVSKY, F. SONDHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1525 (1966).

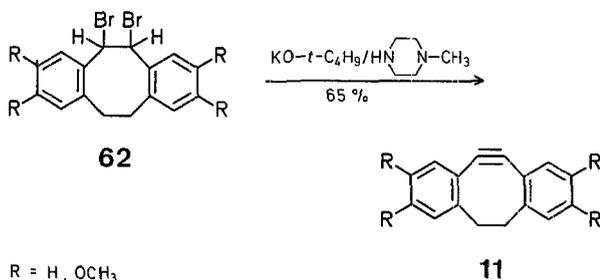
²¹ J. SCHREIBER et al., Helv. chim. Acta 50, 2101 (1967).

²² D. J. CRAM, N. L. ALLINGER, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2518 (1956).

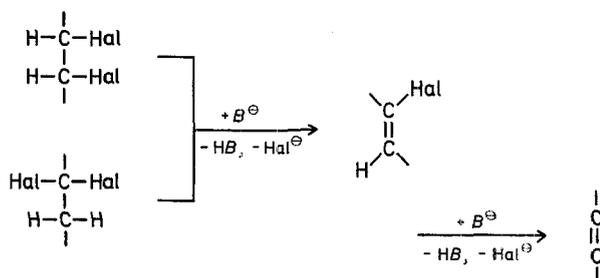
²³ R. LESPIEAU, C. R. Acad. Sci. 188, 502 (1929).



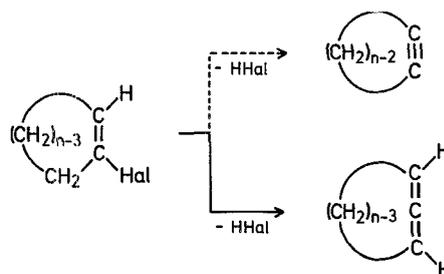
In diesen Fällen konnten, abgesehen vom Cyclooctin, die Cycloalkin-Zwischenstufen auch auf andere Weise bisher nicht isoliert werden. Beim 5,6-Didehydro-11,12-dihydro-dibenzo[*a*; *e*]cyclooctatetraen (**11**) schlägt zwar die Isolierung bei Dehydrobromierung von **62** mittels Phenyllithium fehl⁴⁹, gelingt aber bei Verwendung von Kalium-*t*-butanolat/*N*-Methyl-hexahydropyrazin¹⁷.



Bei hohen Konzentrationen an starken Basen verläuft die Dehydrohalogenierung als stereospezifische *trans*-Eliminierung nach einer Kinetik 2. Ordnung. Die nicht stereospezifische E_1 -Dehydrohalogenierung ist bei den gesättigten Alkylhalogeniden möglich, an der olefinischen Doppelbindung jedoch unwahrscheinlich, da nach der Abspaltung eines Halogenid-Anions der sp^2 -Kohlenstoff die positive Ladung tragen müßte, wozu er wegen seiner größeren Elektronegativität weniger befähigt ist als der sp^3 -Kohlenstoff. Als häufigsten Mechanismus beobachtet man:

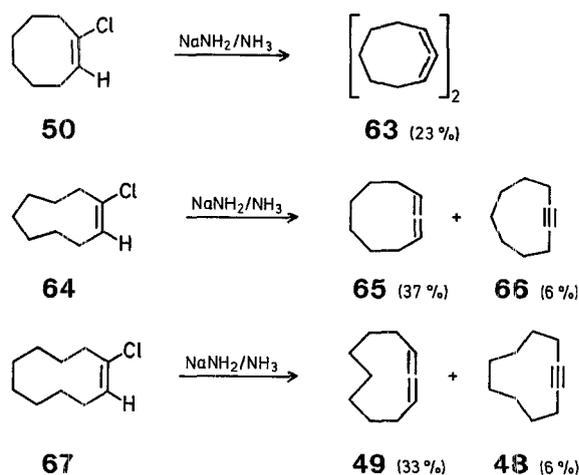


Bei der Synthese von Cycloalkinen ist es daher wichtig, daß die als Ausgangsverbindungen dienenden oder als Zwischenprodukte auftretenden Cycloalkene in der *trans*-Konfiguration vorliegen. Da ein spannungsfreier Einbau einer olefinischen *trans*-Gruppierung erst vom 10-Ring ab möglich ist, muß man bei der Halogenwasserstoff-Abspaltung an kleineren Ringsystemen mit Schwierigkeiten rechnen. Beim Vorliegen einer olefinischen *cis*-Konfiguration ist mit Allen-Bildung zu rechnen.



Das Allen kann auch sekundär aus dem Cycloalkin durch eine basen-katalysierte Acetylen→Allen-Isomerisierung entstehen. Wie in der Einleitung diskutiert wurde, ist damit insbesondere beim 10-Ring und kleineren Ringen und bei höheren Temperaturen ($> 150^\circ$) zu rechnen. Bei längerer Basen-Einwirkung bilden sich darüberhinaus durch eine doppelte Wasserstoff-Verschiebung Cycloalkadiene mit konjugierten und isolierten Doppelbindungen.

Behandelt man 1-Chlor-cycloalkene (**50**, **64**, **67**) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak, so tritt überwiegend Allen-Bildung (**63**, **65**, **49**) ein⁵⁰.



Die allgemein niedrige Ausbeute an Cycloalkin hängt geringfügig vom verwendeten Amid ab⁴¹.

Alkalimetall-amid	LiNH_2	NaNH_2	KNH_2	CsNH_2
Ausbeute an Cyclooctin aus 1-Chlor- <i>cis</i> -cycloocten	Spuren	0.3%	4%	7%

²⁴ G. EGLINTON, I. A. LARDY, R. A. RAPHAEL, G. A. SIM, J. Chem. Soc. **1964**, 1154.

²⁵ A. NISSEN, H. A. STAAB, Chem. Ber. **104**, 1191 (1971).

²⁶ A. J. HUBERT, J. DALE, J. Chem. Soc. **1963**, 86.

²⁷ J. MAYER, F. SONDHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 602 (1966).

²⁸ J. MAYER, F. SONDHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 603 (1966).

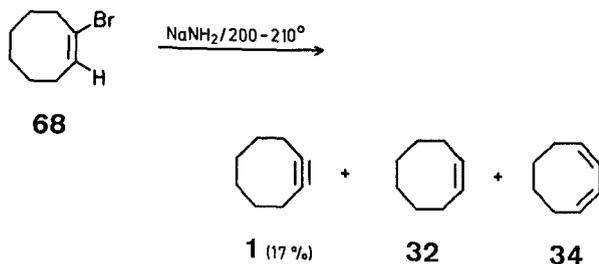
²⁹ R. WOLOVSKY, F. SONDHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2844 (1962).

³⁰ R. WOLOVSKY, F. SONDHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5720 (1965).

³¹ F. SONDHEIMER, R. WOLOVSKY, P. J. GARRATT, I. C. CALDER, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2610 (1966).

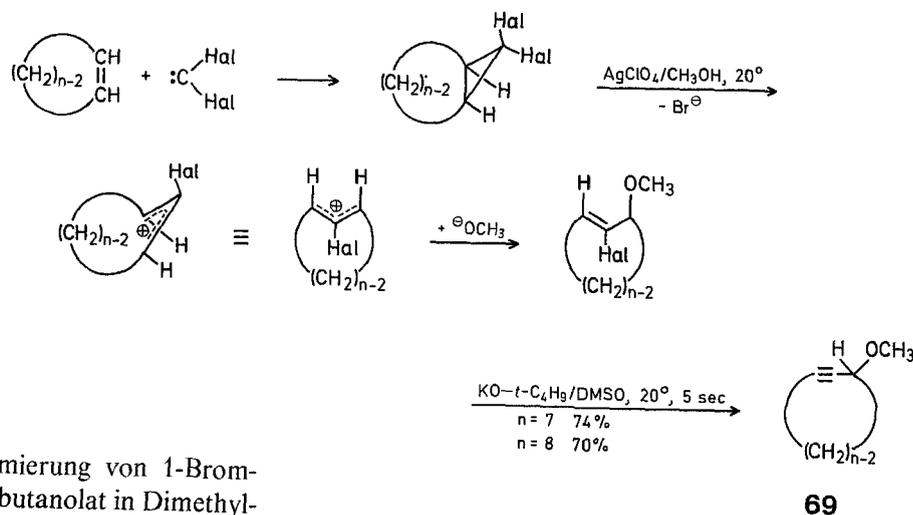
³² O. M. BEHR, G. EGLINTON, R. A. RAPHAEL, Chem. & Ind. **1959**, 699.

Beim Eintropfen des reaktiveren 1-Brom-cyclooctens (**68**) in geschmolzenes Natriumamid entsteht Cyclooctin (**1**) in 17%iger Ausbeute^{4,3}.

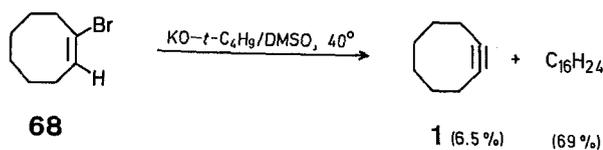


Die Abtrennung des Cyclooctins gelingt am einfachsten durch Ausschütteln mit 30%iger wässriger Silbernitrat-Lösung, da von den drei anwesenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Cyclooctin den stabilsten Komplex mit Silbernitrat bildet^{4,1,5,1}.

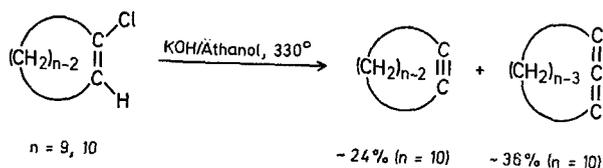
Allen bislang besprochenen Dehydrohalogenierungen an 8-, 9- und 10-gliedrigen Ringen ist aus den oben diskutierten Gründen die große Allen-Bildungsquote gemeinsam. Um die Allen-Bildung auszuschließen, muß man hohe Temperaturen vermeiden und von *trans*-Cycloolefinen ausgehen. Die beim 8- und 9-Ring mit dem Widerstand durch erhöhte Ringspannung konfrontierte zweite Forderung läßt sich mit der kürzlich gefundenen durch Silberperchlorat induzierten Ringerweiterung von Halogen-carben-Addukten cyclischer Olefine verwirklichen^{5,5}. Bei dieser Reaktionsfolge entsteht durch Ablösung eines *exo*-ständigen Brom-Atoms als Anion ein *trans,trans*-Allyl-Kation, dessen Methoxylierung ein *trans*-Cycloalken liefert. Die anschließende *trans*-Dehydrobromierung mit Kalium-*t*-butanolat zum 3-Methoxy-cycloalkin (**69**) verläuft äußerst schnell und in guten Ausbeuten¹⁸.



Führt man die Dehydrobromierung von 1-Brom-cycloocten (**68**) mit Kalium-*t*-butanolat in Dimethylsulfoxid durch, so lassen sich neben Cycloocta-1,2-dien-Dimeren 6.5% an Cyclooctin nachweisen^{5,2}.

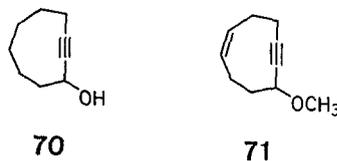


Erhitzt man 1-Chlor-cyclononen oder 1-Chlor-cyclodecen mit Kaliumhydroxid in Äthanol, so destilliert ein Gemisch aus dem entsprechenden Cycloallen und Cycloalkin ab. Gas-chromatographisch ergibt sich eine Gesamtausbeute bis zu 60% und ein Verhältnis Cycloallen : Cycloalkin von 3:2^{4,5,5,3,5,4}.



Dieses Verhältnis entspricht ungefähr der Gleichgewichtszusammensetzung, die man aus einer beliebigen Mischung Cyclodecyl/Cyclodeca-1,2-dien bei 190° mit Kaliumhydroxid in Diäthylcarbitol erhält^{5,3}.

Quencht man den Reaktionsablauf nicht nach einigen Sekunden mit kalter Essigsäure, so tritt im Reaktionsmedium eine Acetylen \rightarrow Allen-Isomerisierung ein. Auf analoge Weise läßt sich 3-Hydroxy-cyclononin (**70**) und 7-Methoxy-cyclonon-1-en-5-in (**71**) in 60 bzw. 67% Ausbeute gewinnen¹⁸.

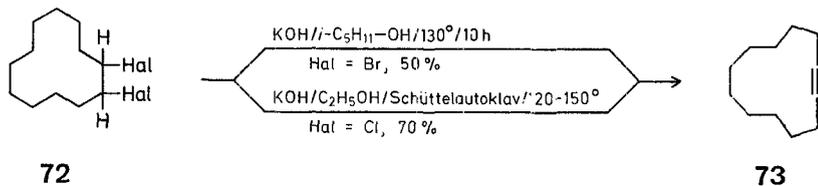


Mit dieser eleganten Methode gelingt also auch die Herstellung von Cyclooctinen und Cyclononinen durch Dehydrohalogenierung in präparativ brauchbarem Maßstab.

Beim 12-Ring, bei dem das *trans*-Olefin thermodynamisch stabiler ist als die *cis*-Verbindung, braucht man nicht zu dieser speziellen Methode zu greifen^{5,6,5,7}.

^{3,3} O. M. BEHR, G. EGLINTON, A. R. GALBRAITH, R. A. RAPHAEL, J. Chem. Soc. **1960**, 3614.

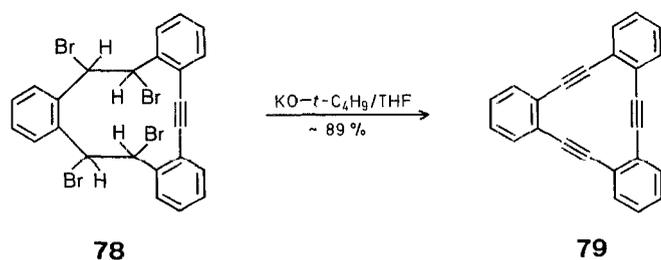
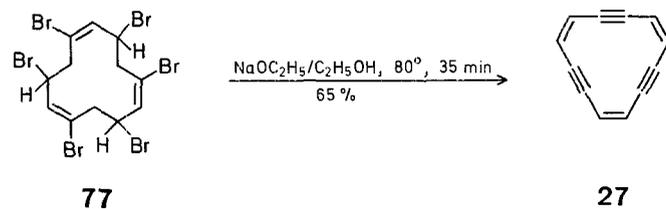
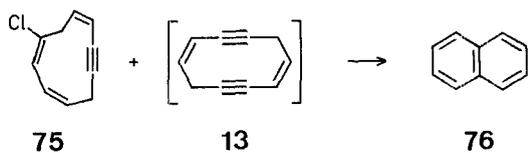
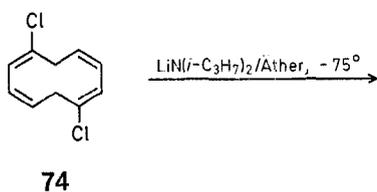
^{3,4} O. M. BEHR, G. EGLINTON, I. A. LARDY, R. A. RAPHAEL, J. Chem. Soc. **1964**, 1151.

**Cyclododecin**⁵⁷:

1,2-Dichlor-cyclododecan (200 g) und eine Lösung von Natriumhydroxid (100 g) in Methanol (250 g) werden in einem Schüttelautoklaven 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man das ausgefallene Natriumchlorid und nicht umgesetztes Natriumhydroxid auf einer Nutsche. Nach weitgehendem Abdestillieren des Methanols wird mit Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Äther ausgeschüttelt. Die beiden organischen Phasen werden vereinigt, getrocknet, und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum unter Stickstoff destilliert. Bei 62–70°/1 torr gehen 114 g eines farblosen Öles über. Das Produkt wird an einer Drehband-Kolonnen fraktioniert; Ausbeute: 34 g (64%); K_{p20} : 135.5°; K_{p3} : 91.5°; n_D^{20} : 1.4917.

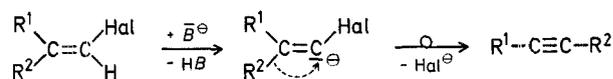
Bei Temperaturen über 180° tritt auch hier eine Äquilibration mit dem isomeren Allen ein. So erhält man aus einem Cyclododecin/Cyclododeca-1,2-dien-Gemisch beliebiger Zusammensetzung bei 180° ein Acetylen/Allen-Verhältnis⁵⁷ von 2,6.

Die Methode der Halogenwasserstoff-Abspaltung läßt sich auch zur Herstellung von cyclischen Di- und Triacetylenen mittlerer Ringgröße benutzen^{19,58,59} (z. B. 13, 27, 79).

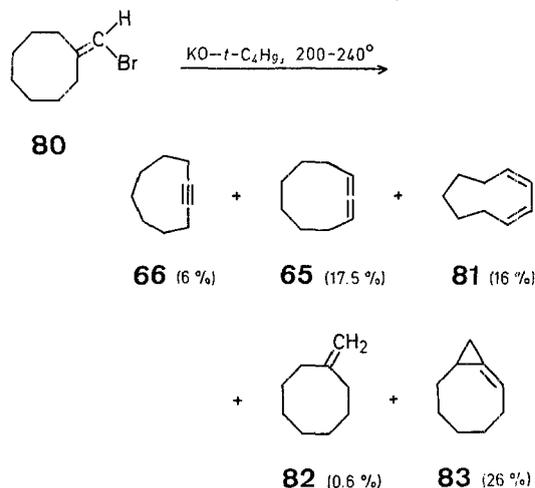


2.2.2. Dehydrohalogenierung von Halogenmethylen-cycloalkanen

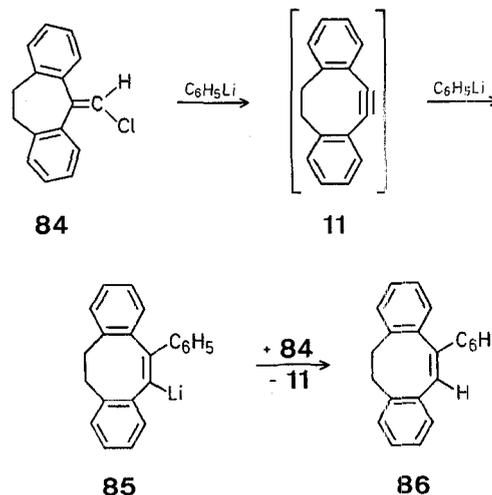
Die an aromatisch substituierten Vinylhalogeniden entdeckte Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Reaktion^{60,61,62} läßt sich unter drastischen Bedingungen auch zur Herstellung von Cycloalkinen verwenden (z. B. 80 → 66).



Die Ausbeuten sind unter diesen Bedingungen jedoch nur gering^{6,3}.



Das auf anderem Weg¹⁷ isolierbare 5,6-Didehydro-11,12-dihydro-dibenzo[a,e]cyclooctatetraen (11; vgl. Abschnitt 2.2.1.) läßt sich bei Anwendung dieser Methode auf das Vinylhalogenid 84 nur als Zwischenprodukt nachweisen⁴⁹.

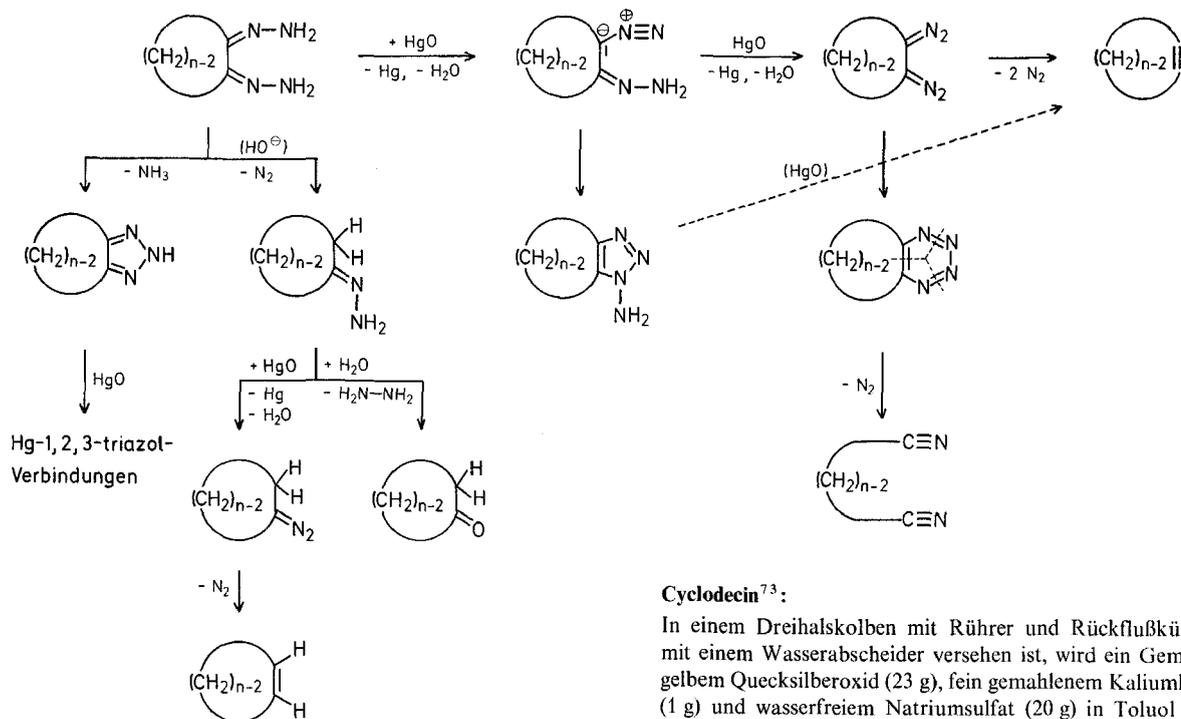


2.3. Oxidative Stickstoff-Eliminierungen

2.3.1 Oxidation von

Cycloalkan-1,2-dion-bis-hydrazonen

Die Oxidation von vicinalen Bis-hydrazonen wurde ursprünglich von Curtius zur Herstellung von Arylacetylenen angewendet⁶⁴. Die Methode eignet sich jedoch auch zur Herstellung von Cycloalkinen. Als Oxidationsmittel dient meistens gelbes^{6, 10, 22, 45, 46, 54, 65, 70, 71, 76, 77} oder rotes^{75, 78} Quecksilberoxid^{10, 66}; auch Silber(I)-oxid^{8, 66}, aktives Mangan(II)-oxid⁶⁷ und Blei(IV)-acetat^{68, 69} lassen sich vorteilhaft verwenden. Zusätze von Kaliumhydroxid und wasserfreiem Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat haben sich für die Reaktion als nützlich und häufig auch als notwendig erwiesen. Als Lösungsmittel dient wasserfreies Benzol oder Toluol bei Siedetemperatur. In Dichlormethan kann mit Blei(IV)-acetat bei -70° gearbeitet werden⁶⁸. Der Reaktionsablauf ist insgesamt ziemlich uneinheitlich, und es entstehen eine Reihe von Nebenprodukten^{66, 70, 71, 72}.



Die gewünschte Reaktion führt über das Mono- und Bis-diazo-cycloalkan zum Cycloalkin. Sie wird auf der Stufe des α -Diazo-hydrazons unterbrochen, wenn dieses sich zum 1-Amino-1,2,3-triazol cyclisiert^{70, 71, 72}. Eine Unterbrechung auf der zweiten Stufe führt letzten Endes unter Öffnung des Cycloalkan-Ringes zu einem α, ω -Dinitril⁶⁶. Eine erhebliche Minderung der Ausbeute an Cycloalkin rührt daher, das sich vor der Oxidation mit Quecksilberoxid aus dem Bis-hydrazon in einer Ringschluß-Reaktion Ammoniak abspaltet, wodurch 1,2,3-Triazole und deren Quecksilber-Derivate entstehen⁷⁰. In dem alkalischen Reaktionsmedium kann als Konkurrenz zur Oxidation außerdem eine Wolff-Kishner-Reduktion eintreten, die über das Monohydrazon zum Cycloalkan^{71, 72} oder (durch Hydrolyse) zum Cycloalkanon⁷⁴ führt. Tab. 4 gibt Auskunft über die durch Oxidation von vicinalen Bis-hydrazonen hergestellten Cycloalkine mittlerer Ringgröße.

Cyclodecin⁷³:

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler, der mit einem Wasserabscheider versehen ist, wird ein Gemisch von gelbem Quecksilberoxid (23 g), fein gemahlenem Kaliumhydroxid (1 g) und wasserfreiem Natriumsulfat (20 g) in Toluol (100 ml) zum schwachen Rückfluß erhitzt. Zu der Suspension gibt man unter starkem Rühren innerhalb von 30 min sehr fein zerriebenes 1,2-Dihydrano-cyclodecan (11.0 g). Unter Aufschäumen entweicht dabei Stickstoff, und der Kolbeninhalt färbt sich durch das gebildete Quecksilber schwarz. Nach 2-stündigem Kochen ist die Stickstoff-Entwicklung beendet. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das gelbe Filtrat durch eine Säule mit Aluminiumoxid (Aktivität II-III) filtriert. Das farblose Filtrat gibt bei der Destillation 5.12 g (67%) Cyclodecin als unangenehm riechendes, farbloses Öl. Das Produkt wird durch sorgfältige Fraktionierung an einer Vigreux-Kolonnen gereinigt; Kp_{12} : 78.5° ; d_4^{20} : 0.8973; n_D^{20} : 1.4950.

³⁵ A. FAVORSKY, N.A. DOMNIN, Zh. Obshch. Khim. **6**, 720 (1936); C.A. **30**, 6447 (1936).

³⁶ A. FAVORSKY, N.A. DOMNIN, M.F. CHESTAKOWSKY, Bull. Soc. Chim. France **1936**, 1727.

³⁷ A. FAVORSKY, W. BOLOWSKY, Liebigs Ann. Chem. **390**, 122 (1912).

³⁸ N.A. DOMNIN, Zh. Obshch. Khim. **8**, 851 (1938); C.A. **33**, 1282 (1939).

³⁹ N.A. DOMNIN, T.D. MALYSHEVA, Zh. Obshch. Khim. **25**, 329 (1955); Engl. Edit., p. 311.

⁴⁰ J. WOLINSKY, K. ERICKSON, Chem. & Ind. **1964**, 1953.

⁴¹ G. WITTIG, R. POHLKE, Chem. Ber. **94**, 3276 (1961).

⁴² N.A. DOMNIN, Zh. Obshch. Khim. **15**, 461 (1945); C.A. **40**, 4682 (1946).

⁴³ G. WITTIG, H.L. DORSCH, Liebigs Ann. Chem. **711**, 46 (1968).

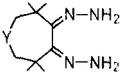
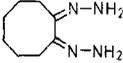
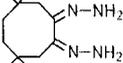
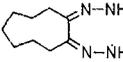
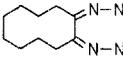
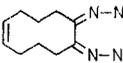
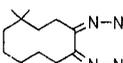
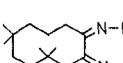
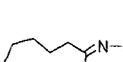
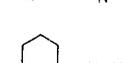
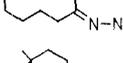
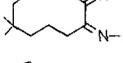
⁴⁴ vgl. G. WITTIG, J. WEINLICH, E.R. WILSON, Chem. Ber. **98**, 458 (1965).

⁴⁵ A.T. BLOMQUIST et al., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5510 (1951).

⁴⁶ A.T. BLOMQUIST, R.E. BURGE, A.C. SUCSY, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3636 (1952).

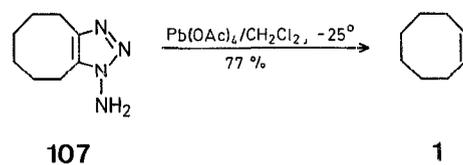
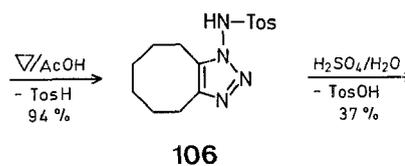
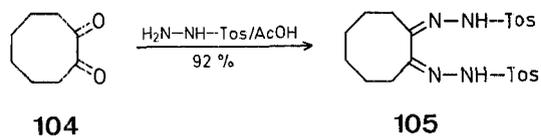
⁴⁷ L.K. MONTGOMERY, L.E. APPLIGATE, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5305 (1967).

Tab. 4. Herstellung stabiler cyclischer Alkine mittlerer Ringgröße durch Oxidation von vicinalen Bis-hydrazonen

Bis-hydrazon	Oxidationsmittel	Reaktionsmedium	Acetylen	Ausbeute	Literatur
 87 Y = CH ₂ , S	Pb(OAc) ₄ Ag ₂ O	— THF	 3	25 (Y = CH ₂) 5.5 (Y = S)	7 8
 88	HgO gelb Pb(OAc) ₄	Benzol/KOH/Na ₂ SO ₄ CH ₂ Cl ₂	 1	8.5–10 52	6, 70, 71 68
 89	Pb(OAc) ₄	—	 90	28	69
 91	HgO gelb HgO gelb	Benzol/KOH/Na ₂ SO ₄ Toluol/Ca(OH) ₂ /Na ₂ SO ₄	 66	25 36	45, 54 65
 92	HgO gelb HgO gelb	Benzol/KOH/Na ₂ SO ₄ Toluol/KOH/Na ₂ SO ₄	 48	36 67	45, 46 73
 93	HgO gelb	Benzol/MgSO ₄	 15	19	22
 94	HgO rot	Xylol/KOH/Na ₂ SO ₄	 95	80	75
 96	HgO rot	Xylol/KOH/Na ₂ SO ₄	 97	90	75
 98	HgO gelb	Toluol/KOH/Na ₂ SO ₄	 99	34–42	10, 76
 100	HgO gelb	Toluol/KOH/Na ₂ SO ₄	 73		77
 101	HgO rot	Xylol/KOH/Na ₂ SO ₄	 102		78
 103	HgO gelb	Benzol/MgSO ₄	 26	14	22

2.3.2. Oxidation von 1-Amino-4,5-polymethylen-1,2,3-triazolen

Anstatt Cycloalkan-1,2-dione (z. B. **104**) über die Bis-hydrazone direkt in die entsprechenden Cycloalkyne überzuführen, kann man mit Tosylhydrazin über die Bis-tosylhydrazone (z. B. **105**) die 1-Tosylamino-4,5-polymethylen-1,2,3-triazole (z. B. **106**) herstellen und, nach der hydrolytischen Abspaltung des Tosyl-Restes, die freien 1-Amino-4,5-polymethylen-1,2,3-triazole (z. B. **107**) oxidativ zu den Cycloalkinen zersetzen⁴³.



⁴⁸ W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* **78**, 755 (1966); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **5**, 733 (1966).

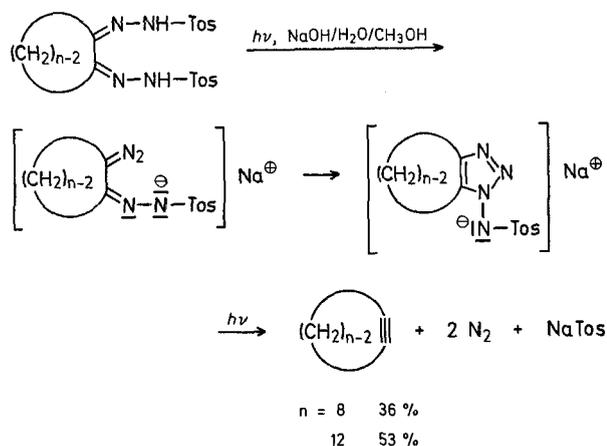
⁴⁹ D. J. CURTIN, W. H. RICHARDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4719 (1959).

Cyclooctin⁴³:

Zu 1-Amino-4,5,6,7,8,9-hexahydro-cyclooctatriazol (4.99 g, 30 mmol) in absolutem Dichlormethan (150 ml) läßt man bei -25° unter heftigem Rühren eine Lösung von Blei(IV)-acetat (13.3 g, 30 mmol) in absolutem Dichlormethan (60 ml) innerhalb von 20 min zutropfen. Unter Aufschäumen entwickelt sich Stickstoff (1304 ml, 97%). Man schüttelt das Gemisch mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung neutral, dampft es im Vakuum ein und destilliert das hellgelbe Rohprodukt sofort über eine Vigreux-Kolonnen; Ausbeute: 2.5 g (77%); Kp_{18} : $45-48^\circ$; n_D^{20} : 1.4873.

2.4. Photochemische Eliminierung von Stickstoff bei Cycloalkan-1,2-dion-bis-tosylhydrazonen

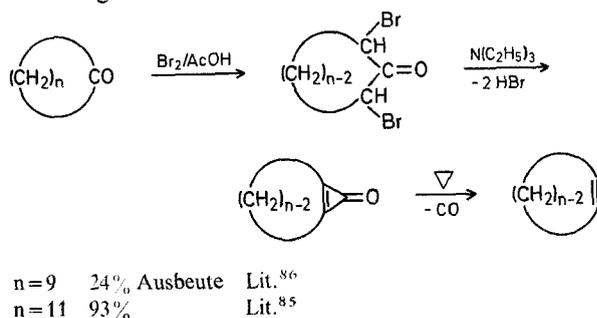
Die thermische und photolytische Fragmentierung der Alkalimetall-Derivate der Tosylhydrazone, die sogenannte Bamford-Stevens-Reaktion⁷⁹, läßt sich bedingt auf Bis-tosylhydrazone übertragen^{80,81}. Die Thermolyse der Dianionen von Cycloalkan-1,2-dion-bis-tosylhydrazonen bleibt dabei auf der Stufe der Monodiaz-Verbindungen stehen, die durch Ringschlußreaktionen 1-Tosylamino-1,2,3-triazole bilden⁸⁰. Die Photolyse führt dagegen unter vollständiger Stickstoff-Eliminierung zu *p*-Toluolsulfonaten und Alkinen⁸¹. Dieses Verfahren läßt sich erfolgreich auf die Herstellung cyclischer Acetylene mittlerer Ringgröße übertragen, wenn die photochemisch gebildeten Cycloalkine laufend aus dem Reaktionsmedium nach dem Prinzip der Flüssigkeitsextraktion entfernt werden⁸².



Geht man von den hier als Zwischenstufe angenommenen 1-Tosylamino-1,2,3-triazolen aus, so läßt sich die Cycloalkin-Bildung mit Hilfe der nach einer Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyclon erhaltenen Abfangprodukte nachweisen⁸³.

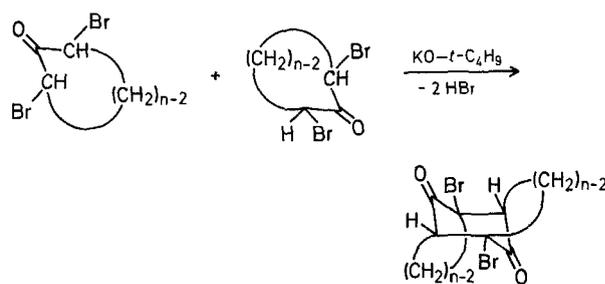
2.5. Thermolyse von bicyclischen Verbindungen mit einer Cycloalken-Komponente**2.5.1. Thermische Decarbonylierung von Polymethylen-cyclopropenonen**

Cyclopropenone werden bei Temperaturen von 130° bis 250° decarbonyliert⁸⁴. Diese Thermolyse-Reaktion läßt sich mit gutem Erfolg auf die Herstellung von Cycloalkinen aus Polymethylen-cyclopropenonen anwenden⁸⁵. Man schlägt den folgenden Syntheseweg ein.



Man bromiert Cycloalkanone bei Zimmertemperatur in Eisessig rasch mit elementarem Brom in beiden α -Stellungen. Das α,α' -Dibrom-cycloalkanon wird dann durch Umsetzung mit einer tertiären Stickstoff-Base über eine doppelte transannuläre 1,3-Dehydrobromierung in das Polymethylen-cyclopropenon umgewandelt.

Bei Verwendung von Kalium-*t*-butanolat zur Dehydrobromierung der α,α' -Dibrom-cycloalkanone und bei zu hoher Konzentration an α,α' -Dibrom-cycloalkanon läuft als Konkurrenz-Reaktion eine intermolekulare Dehydrobromierung ab⁸⁷.



Die Decarbonylierung der Polymethylen-cyclopropenone wird bei $200-250^\circ$ durchgeführt, wobei in Abhängigkeit von der Temperatur als Alternative zum Synchronmechanismus ein zweistufiger polarer Prozess formuliert werden kann⁸⁵.

Cycloundecin⁸⁵:

Nonamethylen-cyclopropenon (Cycloundeceno-cyclopropenon; 644 mg) wird in einem evakuierten Einschlußrohr 30 min auf 210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Pentan durch Aluminiumoxid filtriert, das Pentan abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert; Ausbeute: 502 mg (93%); Kp_{12} : $102-105^\circ$; n_D^{20} : 1.4876.

⁵⁷ W. ZIEGENBEIN, W. M. SCHNEIDER, Chem. Ber. **98**, 824 (1965).

⁵⁸ K. G. UNTCH, D. C. WYSOCKI, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2608 (1966).

⁵⁰ W. J. BALL, S. R. LANDOR, Proc. Chem. Soc. **1961**, 143.

⁵¹ W. O. JONES, J. Chem. Soc. **1954**, 312, 1808.

⁵² G. WITTIG, H. L. DORSCH, J. MESKE-SCHÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **711**, 55 (1968).

⁵³ W. R. MOORE, R. C. BERTELSON, J. Org. Chem. **27**, 4182 (1962).

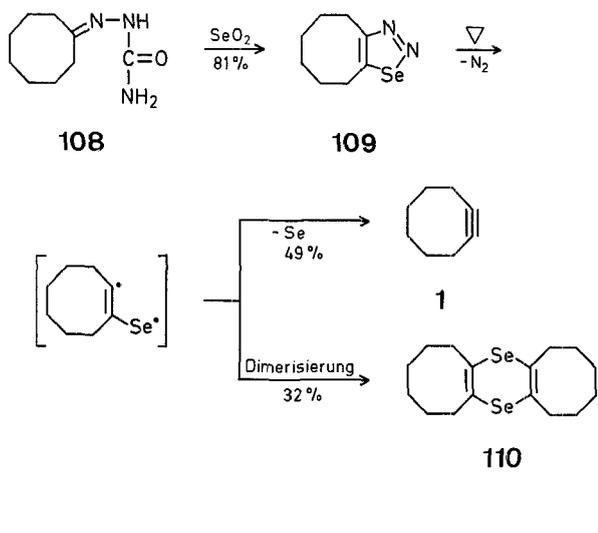
⁵⁴ A. T. BLOMQUIST, L. H. LIU, J. C. BOHRER, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3643 (1952).

⁵⁵ C. B. REESE, A. SHAW, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2566 (1970).

⁵⁶ H. NOZAKI, R. NOYORI, J. Org. Chem. **30**, 1652 (1965).

2.5.2. Thermolyse (und alkalische Spaltung) von Polymethylen-1,2,3-selenadiazolen

Oxidiert man Semicarbazone von Cycloalkanonen (z. B. **108**) mit Selendioxid, so entstehen (analog wie bei Semicarbazonen von Alkyl-aryl-ketonen^{88,89}) 4,5-Polymethylen-1,2,3-selenadiazole (Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole, z. B. **109**). Die 4,5-Polymethylen-1,2,3-selenadiazole fragmentieren bei der *Thermolyse* an 170–220° heißen Glasperlen oder in siedendem Glykol unter Bildung von Stickstoff, Selen und Cycloalkin^{90,91}. Als Nebenprodukte entstehen 2,3;-5,6-Bis-[polymethylen]-1,4-diselenine (z. B. **110**) und bei höheren Temperaturen Selenophene⁹².

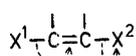


Außer zur Bildung kurzlebiger Cycloalkine von kleiner Ringgröße bewährt sich das Verfahren vor allem zur Herstellung von Cyclooctin. Beim 12-Ring-System scheinen bevorzugt andere Prozesse abzulaufen⁹¹.

Noch wesentlich glatter als die thermische Fragmentierung verläuft die *alkalische* Spaltung von 4,5-Polymethylen-1,2,3-selenadiazolen. So erhält man aus 4,5-Hexamethylen-1,2,3-selenadiazol (**109**) in Tetrahydrofuran durch Reaktion mit ätherischem Butyllithium bei –70° Cyclooctin (**1**) in 80–85%iger Ausbeute⁹². Das Selen wird hierbei durch Zugabe von Methyljodid als Selen-äther abgespalten.

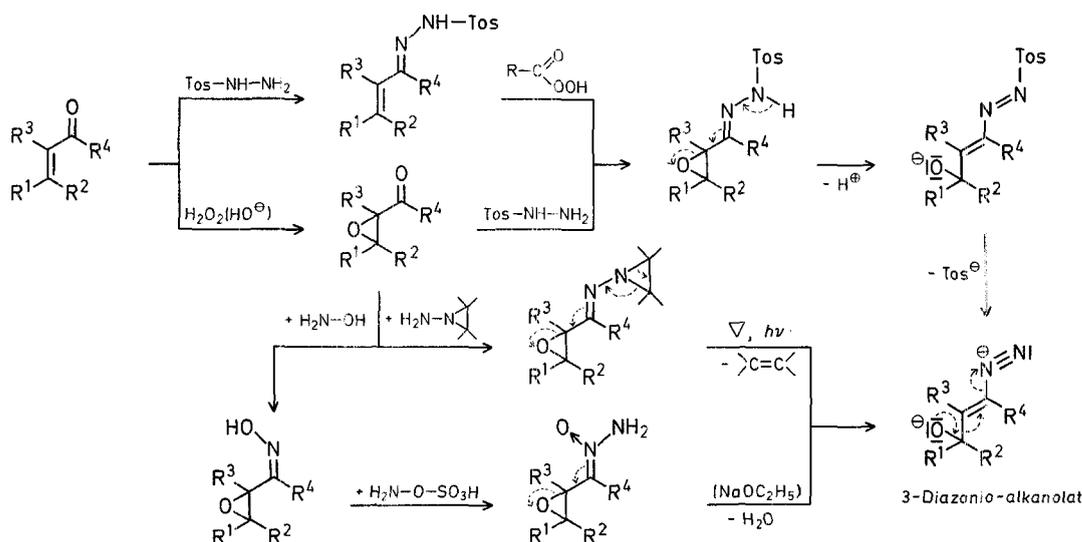
2.6. Fragmentierung von α,β -Epoxy-keton-Derivaten

Heterolytische Fragmentierungen des folgenden Typs⁹³



mit elektrofugen Gruppen $X^1 = -COOH, -PO_2OH, -CO-R, -CR_2O^\ominus, -COO^\ominus$ und nucleofugen

Gruppen $X^2 = Hal, -N\equiv N^\oplus$ usw. lassen sich vorteilhaft zur Herstellung von Cycloalkinen benutzen^{21,94–99}. Mit $X^1 = -CR_2-O^\ominus$ und $X^2 = -N\equiv N^\oplus$ hat man als Zwischenstufe ein hypothetisches 3-Diazonio-alkanolat anzunehmen, das auf einem der folgenden Wege aus α,β -ungesättigten Ketonen erzeugt wird.



⁸⁹ H. A. STAAB, F. GRAF, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 751.

⁹⁰ P. FRITSCH, *Liebigs Ann. Chem.* **279**, 319 (1894).

⁹¹ W. P. BUTTENBERG, *Liebigs Ann. Chem.* **279**, 327 (1894).

⁹² H. WIECHELL, *Liebigs Ann. Chem.* **279**, 337 (1894).

⁹³ K. L. ERICKSON, J. WOLINSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1142 (1965); *J. Org. Chem.* **26**, 704 (1961).

⁹⁴ T. CURTIUS, K. THUN, *J. prakt. Chem.* [2] **44**, 161 (1891).

⁹⁵ V. PRELOG, K. SCHENKER, W. KÜNG, *Helv. Chim. Acta* **36**, 471 (1953).

⁹⁶ D. E. GWYNN, Dissertation, University of Illinois, 1962.

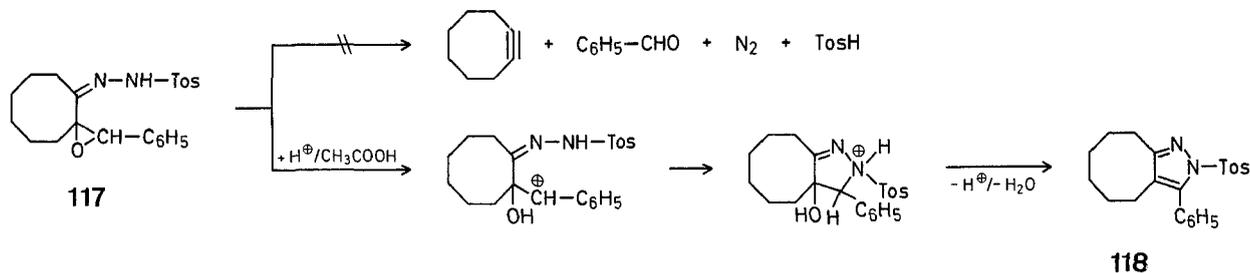
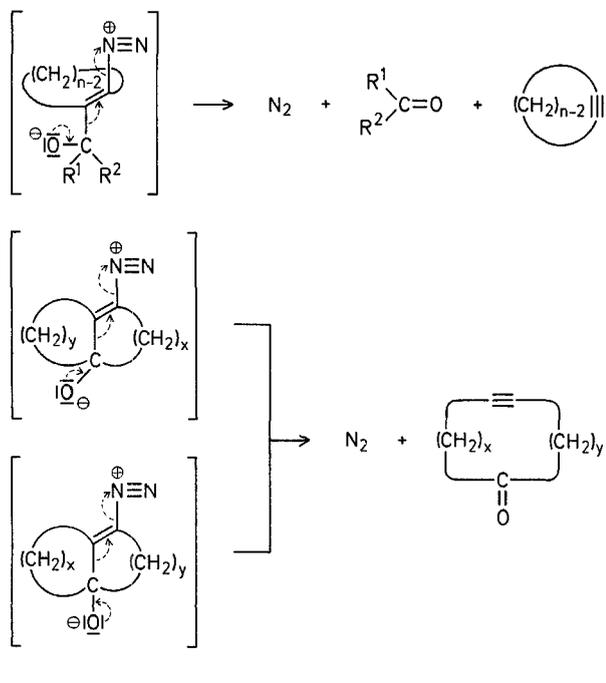
⁹⁷ G. WITTIG, H. HEYN, *Chem. Ber.* **98**, 451 (1965).

⁹⁸ A. KREBS, Universität Heidelberg, unveröffentlicht.

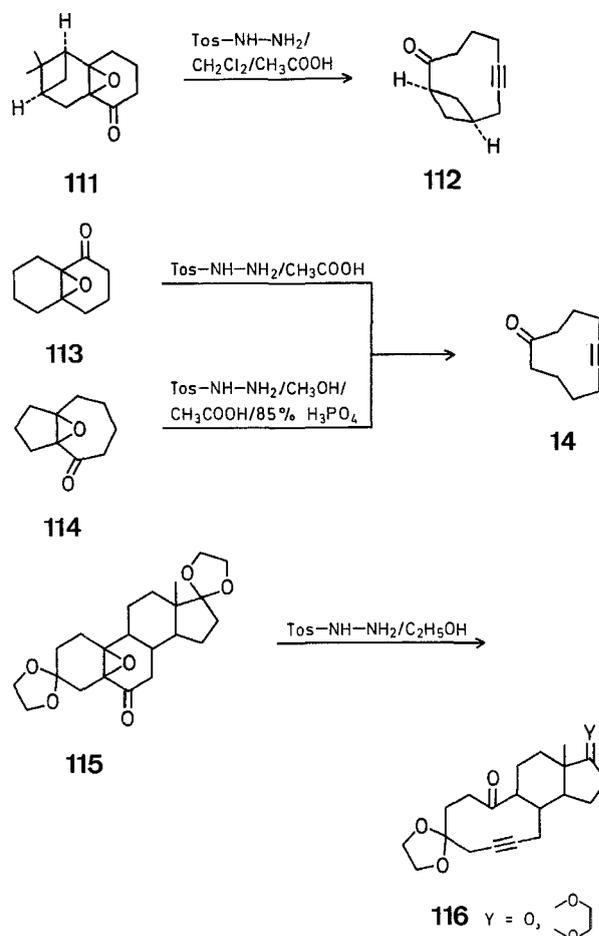
Anstelle von Tosylhydrazin kann auch ein N-Amino-aziridin wie z. B. 1-Amino-2-phenyl-aziridin oder 7-Amino-7-aza-bicyclo[4.1.0]heptan verwendet werden⁹⁶. Der Zerfall der hierbei gebildeten Hydrazone kann photolytisch oder thermisch bei 150° induziert werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß nur inerte und leicht flüchtige Spaltungsprodukte entstehen.

Eine dritte Variante ist die Einwirkung von Hydroxylamin-O-sulfonsäure auf das entsprechende α,β -Epoxy-ketoxim. Auch hierbei tritt in Gegenwart von Natrium-äthanolat schon bei Zimmertemperatur Fragmentierung ein⁹⁵.

Damit bei der Fragmentierung ein Cycloalkin entsteht, muß das als Zwischenstufe postulierte 3-Diazonio-alkanolat eine der drei folgenden Strukturen besitzen.



Als Beispiele für diese Methode seien die Fragmentierungen der α,β -Epoxy-ketone **111**, **113** bzw. **114**, und **115** zu den Cycloalkin-Derivaten **112**, **14**, und **116** formuliert^{21,99}.



Der Anwendungsbereich dieses Fragmentierungsverfahrens ist ziemlich umfassend, wengleich eine Reihe von Ausweichreaktionen beobachtet werden. So erhält man z. B. bei dem Versuch, Cyclooctin (**1**) aus dem α,β -Epoxy-tosylhydrazon **117** zu synthetisieren, das Pyrazol-Derivat **118**¹⁰⁰.

⁶⁹ A. KREBS, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4511.

⁷⁰ EU. MÜLLER, H. MEIER, *Liebigs Ann. Chem.* **716**, 11 (1968).

⁷¹ G. WITTIG, A. KREBS, *Chem. Ber.* **94**, 3260 (1961).

⁷² G. WITTIG, H. HEYN, *Chem. Ber.* **97**, 1609 (1964).

⁷³ V. PRELOG, K. SCHENKER, H. H. GÜNTARD, *Helv. Chim. Acta* **35**, 1598 (1952).

⁷⁴ H. MEIER, unveröffentlicht.

⁷⁵ J. SICHER, M. SVOBODA, J. ZAVADA, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 421 (1965).

⁷⁶ V. PRELOG, V. BOARLAND, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1776 (1955).

⁷⁷ V. PRELOG, M. SPECK, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1786 (1955).

⁷⁸ J. SICHER, M. SVOBODA, B. J. MALLON, R. B. TURNER, *J. Chem. Soc. [B]* **1968**, 441.

⁷⁹ W. R. BAMFORD, T. S. STEVENS, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.

⁸⁰ K. GEIBEL, H. MÄDER, *Chem. Ber.* **103**, 1645 (1970).

⁸¹ P. K. FREEMAN, R. C. JOHNSON, *J. Org. Chem.* **34**, 1746 (1969).

⁸² H. MEIER, I. MENZEL, *Synthesis* **1971**, 215.

⁸³ F. G. WILLEY, *Angew. Chem.* **76**, 144 (1964); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3**, 138 (1964).

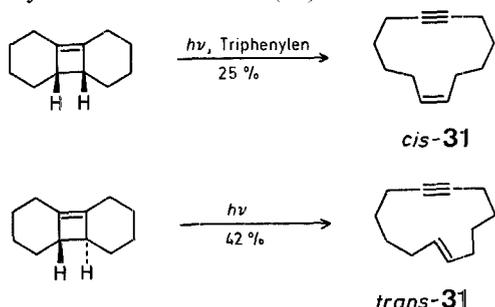
⁸⁴ R. BRESLOW et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1320 (1965).

⁸⁵ R. BRESLOW et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1326 (1965).

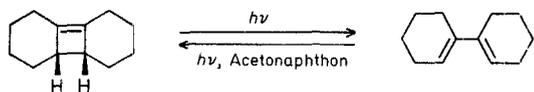
⁸⁶ H. MEIER, I. MENZEL, unveröffentlicht.

2.7. Photochemische Valenzisomerisierung von 1,4;2,3-Bis-[polymethylen]-cyclobutenen

Während man photochemisch durch disrotatorische Ringöffnung von Cyclobutenen zu Butadien-Derivaten gelangt, erhält man bei der photochemischen Retro-cycloaddition (Hg-Mitteldrucklampe) Acetylen- und Olefin-Fragmente. In einer streng stereospezifischen Reaktion entsteht so aus den beiden folgenden Cyclobuten-Derivaten in guten Ausbeuten Cyclododeca-1-en-7-in (**31**)¹⁰¹.



Dabei fällt auf, daß sich *trans*-**31** bei direkter Bestrahlung bildet, während *cis*-**31** nur bei Sensibilisierung mit Triphenylen entsteht; ohne Sensibilisierung erhält man in einer elektrocyclischen Ringöffnungsreaktion 1,1'-Bi-cyclohexenyl¹⁰¹.



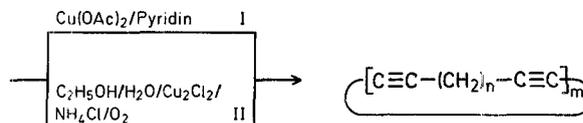
Der Anwendungsbereich dieser eleganten Synthese für cyclische Enine muß in weiteren Versuchen abgegrenzt werden.

- ⁸⁷ H. MEIER, I. MENZEL, Veröffentlichung in Vorbereitung.
⁸⁸ J. LALEZARI, A. SHAFIEE, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 5105.
⁸⁹ J. LALEZARI, A. SHAFIEE, M. YALPANI, *Angew. Chem.* **82**, 484 (1970); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **9**, 464 (1970).
⁹⁰ H. MEIER, I. MENZEL, *Chem. Commun.* **1971**, 1059.
⁹¹ H. MEIER, E. VOIGT, *Tetrahedron* **28**, 187 (1972).
⁹² H. KOLSHORN, H. MEIER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
⁹³ C. A. GROB, P. W. SCHIESS, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 1 (1967).
⁹⁴ A. ESCHENMOSER, D. FELIX, G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* **50**, 708 (1967).
⁹⁵ P. WIELAND, H. KAUFMANN, A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2108 (1967).
⁹⁶ D. FELIX, J. SCHREIBER, K. PIERS, U. HORN, A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1461 (1968).
⁹⁷ M. TANABE, D. F. CROWE, R. L. DEHN, G. DETRE, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3739.
⁹⁸ P. WIELAND, *Helv. Chim. Acta* **53**, 171 (1970).
⁹⁹ A. ESCHENMOSER, South African Patent 6706415 (1968); *C. A.* **70**, 38108 (1969).
¹⁰⁰ H. KOHLSHORN, Universität Tübingen, unveröffentlicht.
¹⁰¹ J. SALTIEL, L. S. NG LIM, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5405 (1969).
¹⁰² G. EGLINTON, A. R. GALBRAITH, *Chem. & Ind.* **1956**, 737.
¹⁰³ C. GLASER, *Chem. Ber.* **2**, 422 (1869); *Liebigs Ann. Chem.* **137**, 154 (1870).

2.8. Cyclisierende Kupplung von offenkettigen Alkinen

2.8.1. Oxidative Kupplung von α,ω -Diacetylenen

Cyclische Polyine sind häufig im Gemisch mit linearen Polyinen durch oxidative Kupplung von offenkettigen dimeralen Diinen einfach zugänglich.



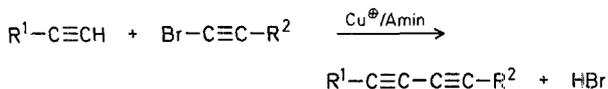
I Eglinton-Galbraith-Variante¹⁰² ($m=1-6$)

II Glaser-Variante¹⁰³ ($m=2$)

Bei der von Glaser an Phenylacetylen entdeckten Reaktion¹⁰³ (II) dient der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel, während bei der Eglinton-Galbraith-Variante¹⁰² (I) $\text{Cu}^{\oplus\oplus}$ zu Cu^{\oplus} reduziert wird. Insbesondere bei Methode I hat sich zur Synthese von Cyclopolyinen das Verdünnungsprinzip bewährt. Als Nebenprodukt kann ohne Beteiligung des Oxidationsmittels eine Kupfersalz-katalysierte Acetylen-vinylierung eintreten (Straus-Kupplung)¹⁰⁴.



Eine weitere zur Synthese linearer Polyine gebräuchliche Methode, die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung^{105,106},



hat sich zur Herstellung entsprechender cyclischer Verbindungen nicht bewährt^{2,3,107}.

Um mit der Glaser-Variante in die Reihe der mittleren Ringe zu gelangen, müßte $n < 3$ sein. Für $n=2$ ergibt sich das sehr gespannte Cyclododeca-1,3,7,9-tetraen (**28**), das aus Hexa-1,5-diin (**119**) nur in verdünnter Lösung mit Benzol als Lösungsvermittler erhältlich ist. Beim Versuch der Reinherstellung bei 0° unter Stickstoff wurden nur Polymere erhalten^{29,30,31}.

¹⁰⁴ F. STRAUS, *Liebigs Ann. Chem.* **342**, 190 (1905).

¹⁰⁵ W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT, *C. R. Acad. Sci.* **241**, 1055 (1955).

¹⁰⁶ W. CHODKIEWICZ, *Ann. Chim. (Paris)* [13] **2**, 819 (1957).

¹⁰⁷ G. EGLINTON, W. MCCRAE, *Advan. Org. Chem.* **4**, 225 (1963).

¹⁰⁸ F. SONDHEIMER, Y. GAONI, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1259 (1961); **84**, 3520 (1962).

¹⁰⁹ F. SONDHEIMER, Y. GAONI, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 6301 (1959).

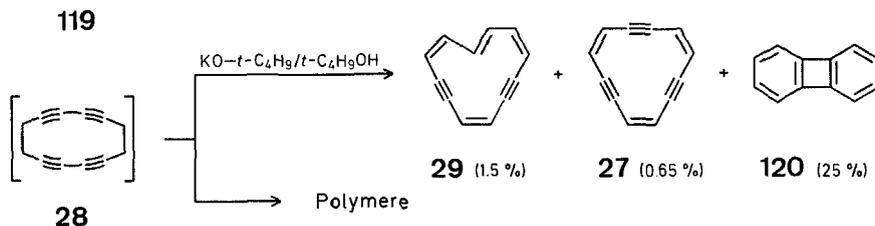
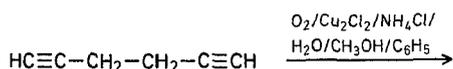
¹¹⁰ H. A. STAAAB, H. MACK, E. WEHINGER, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1465.

¹¹¹ F. SONDHEIMER, Y. GOANI, J. BERGMAN, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 25.

¹¹² J. DALE, A. J. HUBERT, G. S. D. KING, *J. Chem. Soc.* **1963**, 73.

¹¹³ A. J. HUBERT, J. DALE, *Chem. & Ind.* **1961**, 249, 1224.

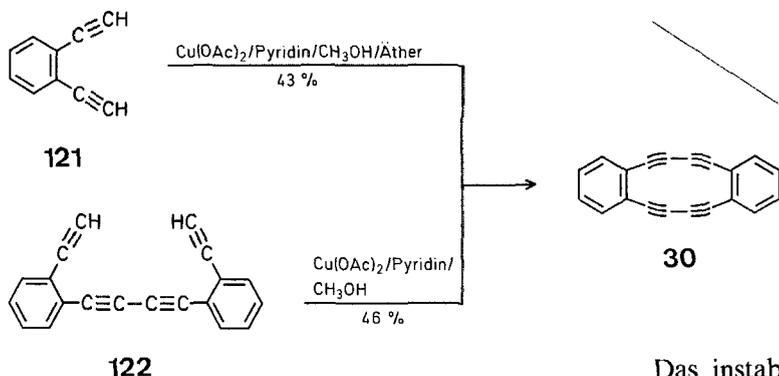
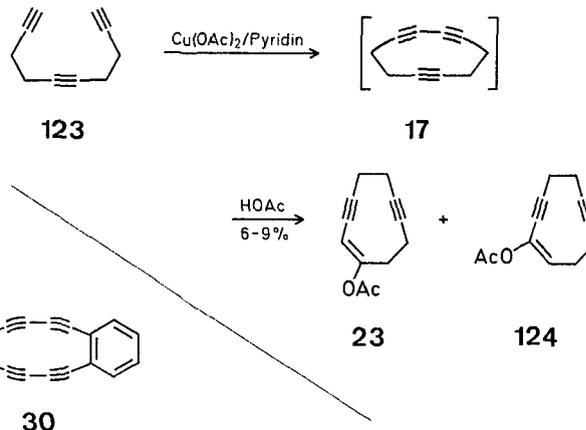
¹¹⁴ J. H. WOTIZ, R. F. ADAMS, C. G. PARSONS, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 373 (1961).



Bei der Behandlung von **28** mit Kalium-*t*-butanolat entstehen die Isomeren Biphenylen (**120**) und *trans,cis,cis*-Cyclododeca-1,3,7,11-tetraen-5,9-diin (**29**), sowie das Dehydrierungsprodukt *all-cis*-Cyclododeca-1,5,9-trien-3,7,11-triin (**27**)^{30,31}. Im Gegensatz zu **28** läßt sich das 1,2;7,8-Dibenzo-cyclododeca-1,7-dien-3,5,9,11-tetraen (**30**) mit Hilfe des Verdünnungsprinzips herstellen und in Substanz isolieren^{32,33,34}.

schluß von Luft und Licht, werden die Kristalle schwarz. Eine verdünnte Lösung der Substanz in Pyridin oder Benzol ist einigermaßen haltbar.

Ein weiteres Beispiel für die Eglinton-Galbraith-Variante mit $m=1$ (2, 3) ist die Cyclisierung von Deca-1,5,9-triin (**123**)^{20,108}.

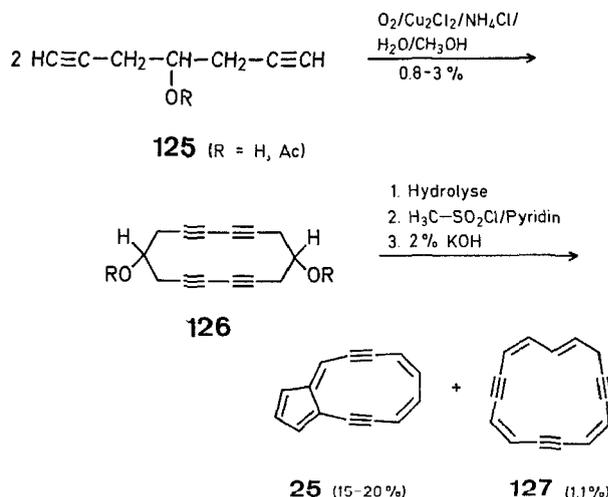


1,2,7,8-Dibenzo-cyclododeca-1,7-dien-3,5,9,11-tetraen (30**)³³:**

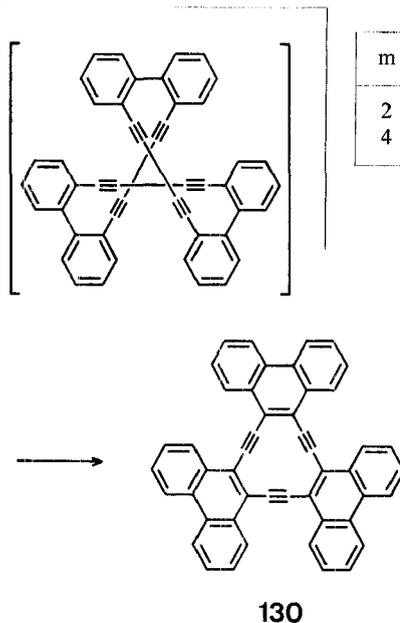
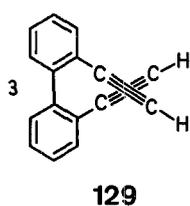
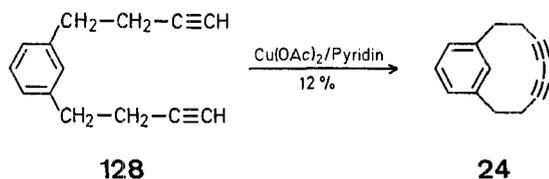
Wasserfreies Kupfer(II)-acetat (12.1 g, 67 mmol) wird in einer Mischung von trockenem Pyridin (600 ml) und Methanol (600 ml) gelöst. Hierzu gibt man Äther (100 ml) und erhitzt das Gemisch dann zum Rückfluß. Zu dem siedenden Gemisch läßt man über einen Zeitraum von 5.5 Stunden eine Lösung von *o*-Diäthynylbenzol (1.97 g, 15 mmol) in 1:1 Pyridin/Methanol (400 ml) so zutropfen, daß die einzelnen Tropfen vom rückfließenden Lösungsmittel in das Reaktionsgemisch gespült werden (Verdünnungsbedingungen). Die dunkelgrüne Lösung wird anschließend weitere 45 min unter Rückfluß gekocht, über Nacht stehen gelassen und dann über eine Glasfritte abgesaugt. Das Filtrat wird unter Rühren in ein Gemisch von 50%iger Schwefelsäure (700 ml), Eis (1 kg) und Äther (500 ml) gegossen und die Temperatur durch Zugabe von mehr Eis unter 15° gehalten. Es bilden sich drei Schichten: eine obere Äther-Phase, darunter eine braune bis grüne Emulsion, und eine wässrige Phase. Die beiden unteren Phasen werden sorgfältig mit Äther extrahiert und der Extrakt mit der Äther-Phase vereinigt. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure, mit Wasser und mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der größte Teil des Lösungsmittels wird unter vermindertem Druck im Stickstoff-Strom bei einer Badtemperatur von < 30° entfernt. Die letzten 50 ml werden bei Raumtemperatur entfernt. Zu dem Rückstand gibt man Benzol (40 ml), erwärmt die Mischung leicht und filtriert von einem schwach gefärbten Rückstand ab. Das Filtrat wird sofort an Aluminiumoxid (190 g) chromatographiert. Eluierung der hellgelben Bande mit Benzol (250 ml) gibt eine dunkel-orange Lösung von **30**; Ausbeute: 842 mg (43%). Der reine Kohlenwasserstoff wird durch langsames Kristallisieren aus Benzol bei 0° in Form kanariengelber Nadeln erhalten, ist jedoch in kristalliner Form unbeständig und zersetzt sich explosionsartig beim Zerreiben und beim Erhitzen auf über 80°. Beim Aufbewahren, auch unter Aus-

Das instabile Cyclododeca-1,3,7-triin (**17**) bildet mit der anwesenden Essigsäure sofort die Enol-acetate **23** und **124**. Als Nebenprodukte entstehen durch intermolekulare Kupplung ein offenkettiges Dimeres (7%), ein cyclisches Dimeres ($m=2$; 6%) und ein cyclisches Trimeres ($m=3$; 5%).

Unterwirft man 4-Hydroxy-hepta-1,6-diin (**125**, R = H) oder sein O-Acetyl-Derivat (**125**, R = Ac)¹⁰⁹ der Glaser-Variante, so erhält man ein cyclisches 14-Ring-Dimeres, dessen O,O'-Di-methansulfonyl-Derivat im alkalischen Medium eine Ringverengung zu 3,4-Cyclopenta-undeca-4,8,10-trien-1,6-diin (**25**) erleidet^{27,28}.

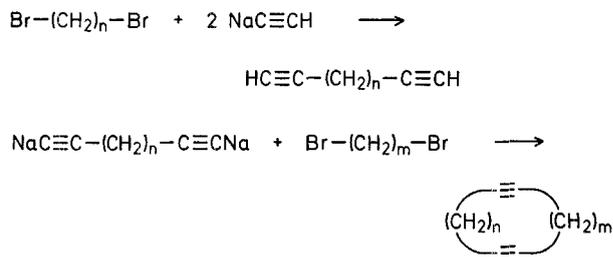


Als weitere Beispiele für die cyclisierende Kupplung diterminaler Diacetylene seien hier noch die Synthesen zweier besonders origineller Cyclopolyalkine mittlerer Ringgröße (**24**, **130**) aus 1,3-Bis-[but-3-ynyl]-benzol (**128**) bzw. 2,2'-Diäthynyl-biphenyl (**129**) angeführt^{26, 110}.



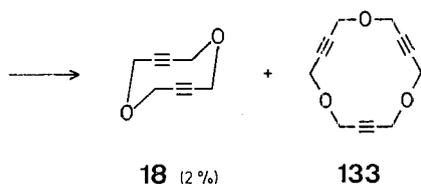
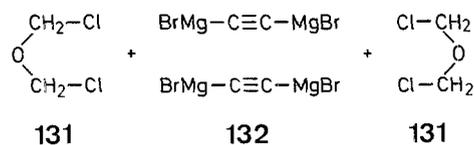
m	n	Reaktionszeit	Ausbeute
2	5	7 Tage	1%
4	4	2 Tage	7%

nochmals mit α,ω -Dibrom-alkanen, so erhält man neben höheren linearen und cyclischen Polyinen auch Cyclodiene^{26, 112, 113}.



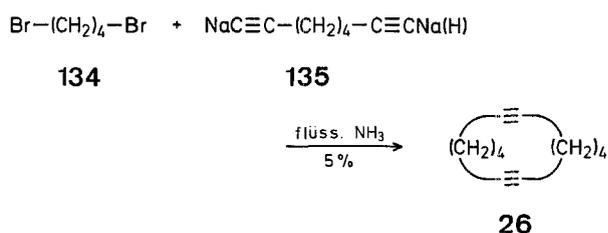
2.8.2. Kupplung von Acetyleniden bzw. Alkynylmagnesium-halogeniden mit Halogen-Verbindungen

Metall-acetylenide und Alkynylmagnesium-halogenide reagieren mit Alkyl- und Aryl-halogeniden glatt zu linearen und cyclischen Polyinen. Auf diese Weise wurde das kleinste cyclische Diin, das 1,6-Dioxacyclodeca-3,8-diin (**18**), aus Bis-[chlormethyl]-äther (**131**) und Bis-[bromomagnesium]-acetylen (**132**) hergestellt^{23, 111}. Dies war zugleich die erste Synthese eines cyclischen Acetylen-Derivates.



Setzt man α,ω -Dibrom-alkane mit Natrium-acetyleniden um und anschließend die Dinatrium-Verbindungen der erhaltenen diterminalen Diacetylene

In flüssigem Ammoniak lassen sich diese beiden Schritte zu einem einstufigen Prozeß vereinigen, der cyclische Diine (z. B. **26**) neben linearen Tetraenen ergibt¹¹⁴.



Bei diesem Verfahren läßt man es vielfach nicht zur vollständigen Metallierung (**135**) des eingesetzten Acetylen kommen, um einen schnelleren Kettenabbruch zu erreichen.

¹¹⁵ R. D. STEPHENS, C. E. CASTRO, *J. Org. Chem.* **28**, 2163, 3313 (1963).

¹¹⁶ I. D. CAMPBELL, G. EGLINTON, W. HENDERSSEN, R. A. RAPHAEL, *Chem. Commun.* **1966**, 87.

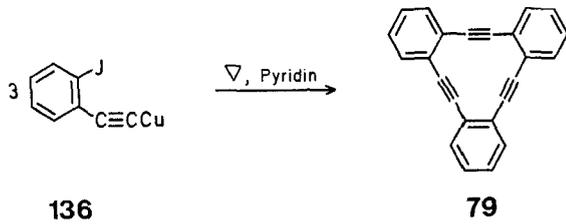
¹¹⁷ H. A. STAAB, J. IPAKTSCHI, A. NISSEN, *Chem. Ber.* **104**, 1182 (1971).

¹¹⁸ R. H. MITCHELL, F. SONDEHEIMER, *Tetrahedron*, im Druck.

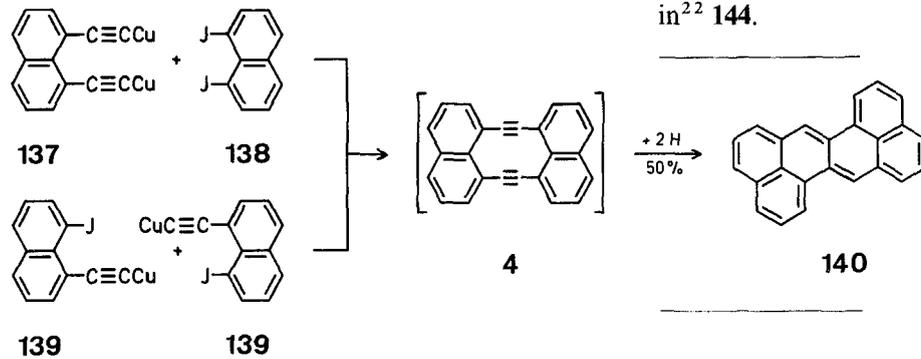
¹¹⁹ V. L. HANSLEY, U.S. Patent 2228 268 (1941), DuPont; *C. A.* **35**, 2534 (1941).

¹²⁰ V. PRELOG, L. FRENKEL, M. KOBELT, P. BARMAN, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1741 (1947).

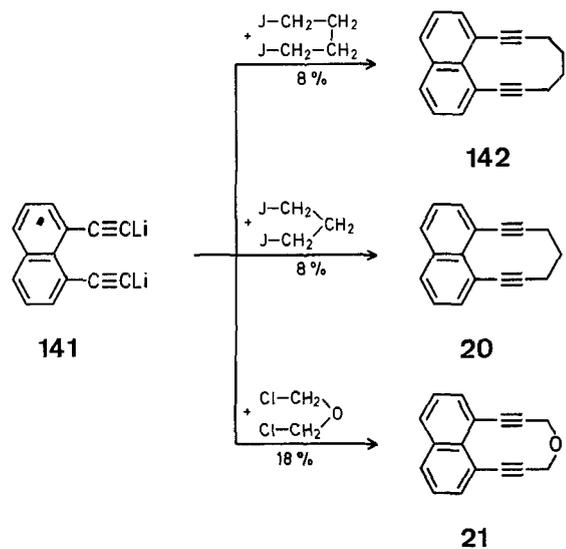
Bei der Stephens-Castro-Reaktion¹¹⁵ kuppelt man Kupfer(I)-acetylenide mit C-Halogen-Verbindungen¹¹⁶, wobei die Acetylenid-Gruppierung und das Halogen-Atom auch dem gleichen Molekül angehören können (z. B. **136**→**79**).



Es gelang jedoch nicht, mit dieser Methode das Dinaphthodecadiin **4** aus dem Acetylenid **137** und der Jod-Verbindung **138** bzw. aus dem Jodnaphthylacetylenid **139** herzustellen^{7,117,118}. Stattdessen tritt infolge der starken transannularen Wechselwirkung der beiden Acetylen-Gruppierungen in **4** eine Wasserstoff-Abstraktion vom Solvens ein, wobei sich Dibenzo[*de*; *mn*]naphthacen (Zethren; **140**) bildet.



Mit einigen anderen Dihalogen-Verbindungen läßt sich das Dilithium-Derivat (**141**) von 1,8-Diäthynyl-naphthalin jedoch zu cyclischen Alkin-Derivaten (z. B. **142**, **20**, **21**) umsetzen²⁵.



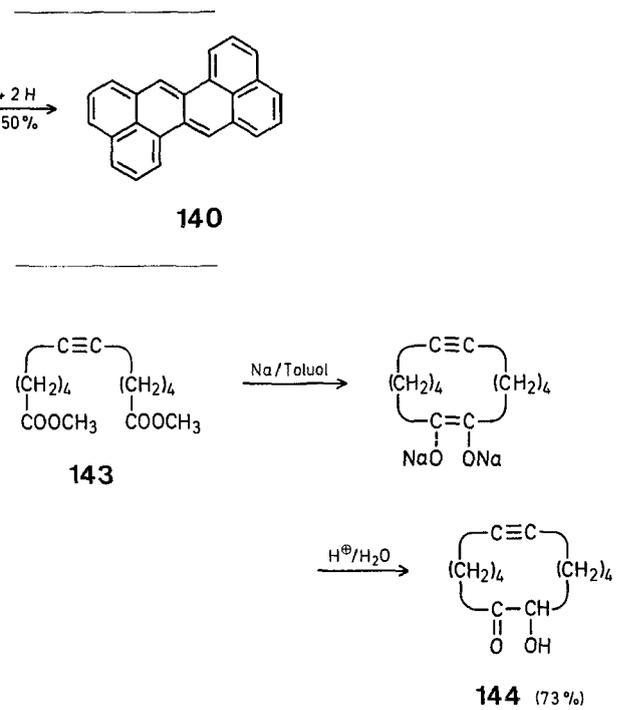
7,8,13,14-Tetradehydro-9,10,11,12-tetrahydro-cycloundeca-[1,2,3-*d,e*]naphthalin (142**)²⁵:**
 Zu einer Lösung von 1,8-Diäthynyl-naphthalin (1.02 g, 5.8 mmol) in Tetrahydrofuran (150 ml) läßt man unter Stickstoff und unter Rühren bei -60° eine 0.65 N Lösung (11.6 mmol) von Methyl-

lithium in Äther tropfen. Es fällt ein farbloser Niederschlag von 1,8-Bis-[lithioäthynyl]-naphthalin (**141**) aus. Man läßt das Gemisch auf -30° kommen, rührt noch 15 min und gibt dann eine Lösung von 1,4-Dijod-butan (1.86 g, 6 mmol) in Äther (100 ml) zu. Das Gemisch wird 20 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann an Kieselgel chromatographiert und das Produkt aus Pentan umkristallisiert; Ausbeute: 115 mg (7.8%); F: 110-111°.

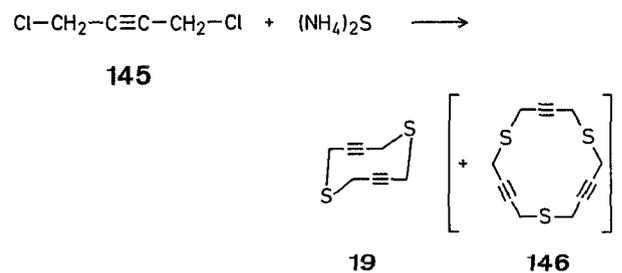
2.8.3. Weitere Ringschluß-Reaktionen

In den Abschnitten 2.8.1. und 2.8.2. wurden nur solche Ringschluß-Reaktionen besprochen, die unmittelbar an einer (endständigen) Acetylen-Gruppierung ablaufen. Es gibt jedoch auch Beispiele, bei denen allgemein gebräuchliche Ringschluß-Reaktionen zu cyclischen Acetylen-Derivaten mittlerer Ringgröße führen, wenn wenigstens eine der eingesetzten offenkettigen Komponenten schon eine Dreifachbindung enthält.

Ein schönes Beispiel für eine solche Cyclisierung ist der Hansley¹¹⁹-Prelog¹²⁰-Stoll¹²¹-Ringschluß von Dodec-6-indisäure-dimethylester (**143**) zum Acyloin²² **144**.



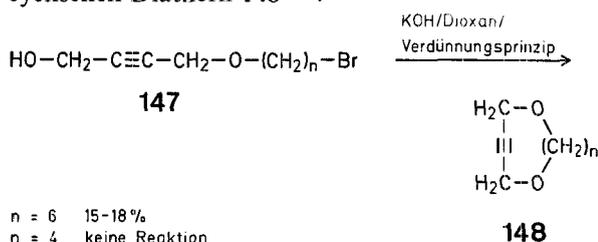
Aus 1,4-Dichlor-2-butin (**145**) und Natriumsulfid oder besser Ammoniumsulfid erhält man 1,6-Dithia-cyclodeca-3,8-diin²⁴ (**19**) neben einem Trimeren (**146**).



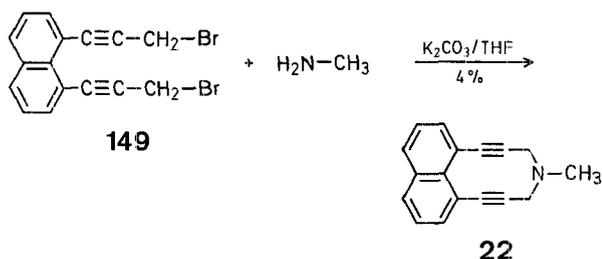
1,6-Dithiacyclodeca-3,8-diin (19)²⁴:

Eine wässrige Ammoniak-Lösung (d: 0.88; 300 ml) wird bei Raumtemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Anschließend gibt man das gleiche Volumen an wässrigem Ammoniak zu. Zu dieser Ammoniumsulfid-Lösung gibt man unter Rühren 1,4-Dichlor-2-buten (18 g), setzt das Rühren noch 18 Stunden fort und extrahiert die Mischung dann mit Chloroform. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und konzentriert. Das rohe Diin (3.5 g, 28%) kristallisiert aus und wird aus viel Petroläther (K_p: 100 bis 120°) umkristallisiert; F: 200° (Zers.).

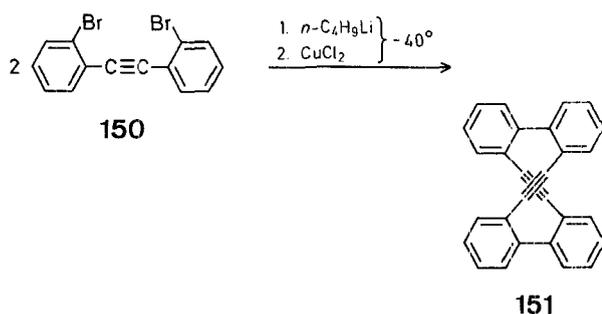
Ein anderes Beispiel ist die Cyclisierung von 4-(*ω*-Brom-alkoxy)-1-hydroxy-2-butinen (**147**) zu den cyclischen Diäthern **148**^{12,2}.



Behandelt man 1,8-Bis-[brompropin-1-yl]-naphthalin (**149**) mit Methylamin, so erhält man 10-Methyl-7,8,12,13-tetrahydro-10,11-dihydro-9*H*-naphtho-[1,8-*ef*]azecin²⁵ (**22**).



2,2'-Dibrom-diphenylacetylen (**150**) kann durch Metallierung und anschließende Cyclisierung in das cyclische Diin **151** übergeführt werden^{12,3}.

**3. Vergleich der einzelnen Synthesemethoden**

Bei der Mehrzahl der beschriebenen Methoden zur Herstellung cyclischer Acetylen-Derivate mittlerer Ringgröße wird an einem vorgebildeten Ringsystem die C≡C-Dreifachbindung durch Eliminierungsreaktionen eingeführt (Abschnitte 2.1., 2.2.1., 2.3.1., 2.3.2., 2.4., 2.5.1., 2.5.2.). Bei den α -Dehydrohalogenierungen von Halogenmetylen-cycloalkanen (Abschnitt 2.2.2.), bei den Fragmentierungen von α,β -Epoxy-keton-Derivaten (Abschnitt 2.6.) und bei den Retro-cycloadditionen (Abschnitt 2.7.) sind mit der

Eliminierung Ringerweiterungsreaktionen verbunden. Nur die im Abschnitt 2.8. besprochenen Verfahren gehen schon von Alkinen aus und bewirken dann den Ringschluß; die Beschränkung dieser Methode auf relativ wenige Beispiele geht auf die Schwierigkeit zurück, vier C-Atome in linearer Anordnung in Ringe mittlerer Größe einzubauen.

Bei den Eliminierungsreaktionen liefern die Dehalogenierungen (Abschnitt 2.1.) allgemein und die Dehydrohalogenierungen (Abschnitt 2.2) an 8-, 9- und 10-gliedrigen Ringen schlechte Ausbeuten. Der Grund dafür liegt in der Isomerisierung cyclischer Acetylen-Derivate zu Allenen (und anderen Dienen) in Gegenwart von Alkalimetallen oder starken Basen. Die Abspaltung von Halogenwasserstoff bei 11- und 12-gliedrigen Ringen und bei den in der (thermodynamisch ungünstigen) *trans*-Konfiguration vorliegenden kleineren Ringen hingegen verläuft mit guten Ausbeuten. Ein besonders elegantes Verfahren ist die in Abschnitt 2.2.1. besprochene durch Silber-perchlorat induzierte Ringerweiterung von Halogen-carben-Addukten cyclischer Olefine mit anschließender *trans*-Dehydrohalogenierung.

Die Oxidation von Bis-hydrazonen (Abschnitt 2.3.) hat zwar von allen beschriebenen Methoden den breitesten Anwendungsbereich, ist aber infolge einer Vielzahl von Nebenreaktionen häufig nur wenig ergiebig.

Die Photolyse von Bis-tosylhydrazonen (Abschnitt 2.4.), die Thermolyse von Polymethylen-cyclopropenonen und Polymethylen-1,2,3-selenadiazolen (Abschnitt 2.5.) sowie die Fragmentierung von α,β -Epoxy-keton-Derivaten (Abschnitt 2.6.) sind relativ neue Verfahren, die eine Ausarbeitung für weitere Beispiele lohnend erscheinen lassen. Dabei wird vor allem zu prüfen sein, wie weit diese Methoden auf gespannte Ringsysteme anwendbar sind.

Für die unsubstituierten Cycloalkine mittlerer Ringgröße gibt Tab. 5 einen Überblick über die angewandten Syntheseverfahren.

Die in Tab. 5 angegebenen Ausbeuten sind nicht unmittelbar ein Maß für die Güte der jeweiligen Methode, da die Bildung der C≡C-Dreifachbindung nur den letzten Schritt eines Syntheseweges darstellt, der im allgemeinen mit einer einfachen, käuflichen Verbindung beginnt.

Die Zusammenstellung in Tab. 6 ermöglicht einen Vergleich der verschiedenen zu Cyclooctin führenden Synthesewege.

¹²¹ M. STOLL, J. HULSTKAMP, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1815 (1947).
M. STOLL, A. ROUVÉ, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1822 (1947).

M. STOLL, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1837 (1947).

¹²² W. TREIBS, R. PESTER, *Tetrahedron Lett.* **1960** (17), 5.

¹²³ H. A. STAAB, E. WEHINGER, *Angew. Chem.* **80**, 240 (1968);
Angew. Chem. Internat. Edit. **7**, 225 (1968).

¹²⁴ H. A. STAAB, F. GRAF, *Chem. Ber.* **103**, 1107 (1970).

Tab. 5. Synthesen und physikalische Eigenschaften von Cycloalkinen mittlerer Ringgröße

Cycloalkin	Kp/torr	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Herstellungsmethoden																
				2.1		2.2.1.		2.2.2.		2.3.1.		2.3.2.		2.4.		2.5.1.		2.5.2.		
				Aus- beute %	Lit.	%	Lit.	%	Lit.	%	Lit.	%	Lit.	%	Lit.	%	Lit.	%		
Cyclooctin	54–58°/22	0.8680	1.4850	1.6	43	17	43				52	68	77	43	36	82			49 (85)	90
Cyclononin	61–62°/13	0.8979	1.4891			15	53	6	63	36	65						24	86		
Cyclodecin	79.5°/12	0.8975	1.4903	12	46	24	53			67	73									
Cycloundecin	102–105°/12	---	1.4875							42	8						93	85		
Cyclododecin	106–109°/11	---	1.4917			70	57			?	77			53	82					

Tab. 6. Herstellung von Cyclooctin aus Cycloocten bzw. Cyclooctanon

Methode (Abschnitt)	Reaktionsschema	Gesamtaus- beute %	Literatur
2.2.1.		9	43
2.3.2.		15	43
2.3.1.		3	6, 71
2.4.		20	68
2.4.		20	82
2.5.2.		34 59	90 92
2.5.2.		59	92

Eingang: 5. Juli 1971