

Vielelektronenliganden, VIII¹⁾

Verknüpfung des *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien-Systems mit zusätzlichen Donorgruppen

Thomas Kauffmann* und Waltraud Fauß

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 28. Mai 1984

Aus dem leicht zugänglichen *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien (*ttt*-CDT) wurden durch Einführung von Donorgruppen 9 potentielle Übergangsmetall-Liganden (2–10) erhalten. Die Synthese gelang via *ttt*-3-Brom-CDT (1) und das erstmals erhaltene *ttt*-3-Iod-CDT (2). Dagegen glückte der Versuch, Donorgruppen über nucleophile *ttt*-CDT-Derivate einzuführen, nur in einem Fall (15). Das durch Organoelement-Li-Austausch dargestellte *ttt*-3-Lithio-CDT (13) erwies sich als extrem basisch (rasche Deprotonierung von Diethylether bei tiefer Temperatur). In situ hergestellte Ni⁰-Komplexe einiger der neuen Liganden katalysierten die Oligo- oder Polymerisierung von Butadien nicht.

Multi Electron Ligands, VIII¹⁾

Connection of the *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatriene System with Additional Donor Groups

Nine potential ligands (2–10) for transition metals were obtained from the well accessible *all-trans*-1,5,9-cyclododecatriene (*ttt*-CDT) by introduction of donor groups. The synthesis was achieved via *ttt*-3-bromo-CDT (1) and the hitherto unknown *ttt*-3-iodo-CDT (2). To the contrary, introduction of donor groups via nucleophilic *ttt*-CDT derivatives was successful in one case only (15). *ttt*-3-Lithio-CDT (13), obtained by organoelement-Li exchange, revealed to be extremely basic (quick deprotonation of diethyl ether at low temperature). In situ made Ni⁰ complexes of some of the new ligands failed to oligomerize or polymerize butadiene.

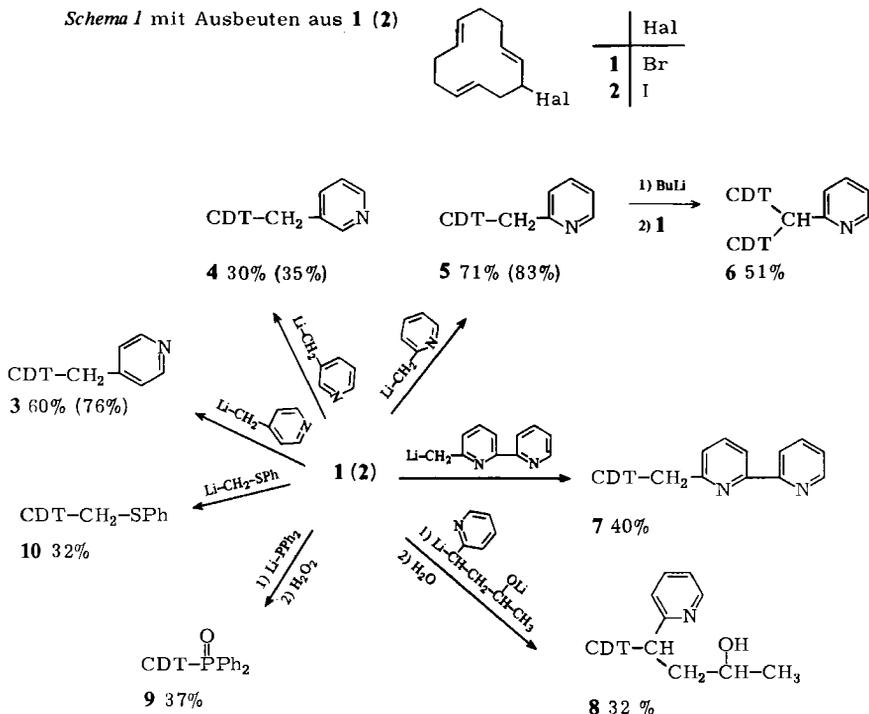
Da die Metalle des d-Blocks einen abgestuften Elektronenbedarf aufweisen, wäre es für die Entwicklung von Organübergangsmetall-Katalysatoren und -Reagenzien sehr günstig, stünde ein komplementäres Sortiment leicht zugänglicher Vielelektronenliganden zur Verfügung, um die Valenzschale jedes beliebigen d-Metalls nach Wunsch mehr oder weniger auffüllen zu können.

Zahlreiche Vielelektronenliganden für Übergangsmetalle sind – auch in unserem Arbeitskreis²⁾ – durch mühsame, mehrstufige Synthesen aufgebaut worden. Es erscheint aber rationeller, Mehrelektronenliganden, die durch katalytische Prozesse leicht zugänglich sind, durch einfache synthetische Operationen in Vielelektronenliganden zu verwandeln. Wir haben daher das gut zugängliche *all-trans*-Cyclododecatrien³⁾ (*ttt*-CDT) mit zusätzlichen Donorgruppen verknüpft und so neue potentielle 8- und 10-Elektronenliganden für Übergangsmetalle synthetisiert.

A) Einführung von Donorgruppen via elektrophile *ttt*-CDT-Derivate

Eine günstige Möglichkeit zur Anheftung von Donorgruppen an das CDT-System bot das bequem zugängliche⁴⁾ *ttt*-3-Brom-CDT (1) sowie das noch nicht beschriebene

ttt-3-Iod-CDT (**2**), das aus **1** durch Finkelstein-Reaktion dargestellt wurde (45%). Ausgehend von diesen Verbindungen, insbesondere von **1**, konnten durch Standard-Reaktionen, wie in Schema 1 formuliert, die *ttt*-CDT-Derivate **3** – **10** erhalten werden. Abgesehen von dem kristallinen Phosphanoxid **9** handelt es sich um Öle. Die Verbindungen sind alle luftstabil und weisen spektroskopisch keine Besonderheiten auf.



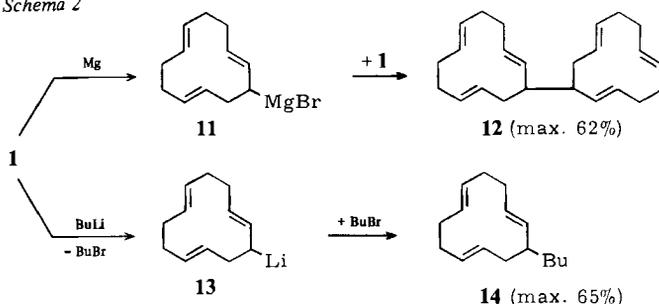
B) Versuche zur Einführung von Donorgruppen via nucleophile *ttt*-CDT-Derivate

Die Umpolung eines in der organischen Synthese bewährten Reagenzes eröffnet meist neue Synthesemöglichkeiten. Wir versuchten daher, aus *ttt*-3-Brom-CDT (**1**) durch Umpolung nucleophile CDT-Reagenzien herzustellen. Bei der Umsetzung mit Mg oder BuLi in Diethylether entstand zweifellos die entsprechende Grignard- (**11**) bzw. Lithiumverbindung **13**. Es gelang aber nicht, die Weiterreaktion dieser offenbar stark nucleophilen Verbindungen mit noch im Reaktionsgemisch vorhandenem **1** zum Dehydromeren **12** oder mit Butylbromid (obligatorisches Nebenprodukt des zu **13** führenden Brom-Li-Austausches) zu *ttt*-3-Butyl-CDT (**14**) zu verhindern.

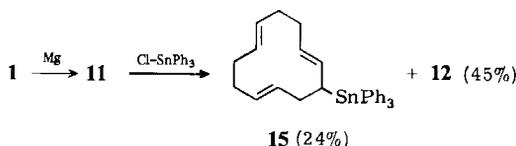
Lediglich bei der in Schema 3 formulierten Reaktion konnte ein nucleophiles CDT-Derivat für eine gezielte Synthese angewandt werden, wobei aber die erzielte Ausbeute an gewünschtem Produkt unbefriedigend ist.

Auch bei der Umsetzung des Bromids **1** mit Natrium in flüssigem Ammoniak konnte nur **12** erhalten werden.

Schema 2



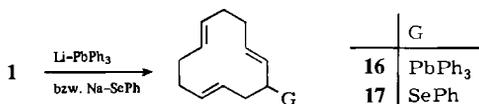
Schema 3



Brachten diese Untersuchungen auch nicht den gewünschten Erfolg, so führten sie doch zur Erkenntnis, daß das Dehydromere **12** (Bi-*all-trans*-2,6,10-cyclododecatrien-1-yl), das als potentieller Übergangsmetall-Ligand Interesse verdient, eine leicht zugängliche Verbindung ist. Die ausbeutemäßig beste Synthese (62%) ist bisher die Umsetzung des Bromids **1** mit der äquimolaren Menge Magnesiumspäne in Diethylether (Schema 2).

Gegenüber dem Halogen-Li-Austausch hat der Organoelement-Li-Austausch⁵⁾ den Vorteil, daß das Edukt und die als obligatorisches Nebenprodukt gebildete Organoelement-Verbindung (z. B. Tetraphenylstannan bei der Umsetzung von **15** mit Phenyllithium) wenig elektrophil sind. Um die Kupplung zum Dehydromeren **12** zu vermeiden, wurden daher nach Schema 4 aus dem Bromid **1** die Plumbyl- bzw. Selenoverbindung **16** und **17** hergestellt. Diese sowie die nach Schema 3 hergestellte Stannylverbindung wurden bei -65°C mit Phenyllithium umgesetzt.

Schema 4

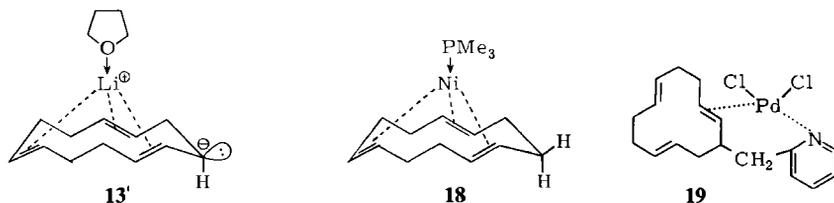


Anders als bei der Selenoverbindung **17** gelang der Organoelement-Li-Austausch bei **15** und **16**, wie das völlige Verschwinden des Edukts anzeigte. Bei der anschließenden Umsetzung mit D_2O oder Butylbromid wurde jedoch überraschenderweise kein *ttt*-3-Deuterio-CDT oder *ttt*-3-Butyl-CDT (**14**) erhalten, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute unsubstituiertes *ttt*-CDT. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß sich die Lithiumverbindung **13** bildete und dem Lösungsmittel (THF, Ether) bereits bei -65°C ein Proton entzog.

Da der Trimethylphosphan-Ni-Komplex des *ttt*-CDT die Struktur **18** besitzt⁶, muß für die Lithiumverbindung die Struktur **13'** in Betracht gezogen werden. Ein solcher Komplex, der eventuell nur einer von mehreren im Gleichgewicht stehenden struktureisomeren Komplexen ist, könnte durch sein vom Lithium-Ion nicht abgeschirmtes carbanionisches Zentrum die hohe Basizität erklären.

Bei Versuchen, den Organoelement-Li-Austausch mit Phenyllithium an der Stannylverbindung **15** in einem Alkan (Hexan) durchzuführen, um so die Protonierung des *ttt*-CDT-Anions durch das Lösungsmittel zu vermeiden, blieb **15** unangegriffen.

Das positive Ergebnis der an sich negativen Bemühungen, durch den Organoelement-Li-Austausch zu einem nucleophilen *ttt*-CDT-Derivat zu gelangen, ist die Entdeckung, daß *ttt*-3-Lithio-CDT (**13**) eine extrem basische Verbindung ist.



C) Komplexierung synthetisierter Liganden mit Übergangsmetallen

Zwei der hergestellten Liganden, der 8-Elektronenligand **5** und der 10-Elektronenligand **7**, wurden in orientierenden Untersuchungen auf ihre Fähigkeiten geprüft, mit Ni, Pd und Ru Komplexe zu bilden. Hierbei wurden ohne Schwierigkeiten definierte und relativ stabile Komplexe – z. B. **19** (Schmp. 181 – 182 °C, Zers.) – erhalten, was zeigt, daß **5** und **7** sehr wirksame Liganden sind⁷. Über diese Komplexe soll in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

D) Katalysieren Ni⁰-Komplexe der synthetisierten Liganden die Butadien-Oligomerisierung?

Der π -Komplex (*all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel(0)⁸ trimerisiert bei 0 °C überschüssiges Butadien zu *ttt*-CDT^{8,9}. Ist dagegen, wie im Komplex **18**, eine Koordinationsstelle am Nickel durch einen 2-Elektronendonator (Phosphan, Phosphit) blockiert, so wird zugesetztes überschüssiges Butadien zu 1,5-Cyclooctadien (= COD) cyclodimerisiert⁹.

Wir prüften daher, wie sich Butadien gegenüber Ni⁰-Komplexen der nach Schema 1 synthetisierten Liganden verhält, in denen das *ttt*-CDT-System kovalent mit einer 2-Elektronendonator-Gruppe verknüpft ist. Hierzu wurde Ni(acac)₂ (acac = Acetylaceton) in Gegenwart der in Tab. 1 angegebenen Liganden in Benzol bei 0 °C mit einem Moläquivalent Triethylaluminium reduziert. In die erhaltenen dunkelroten Lösungen wurde unter den in Tab. 1 genannten Bedingungen Butadien geleitet. Die Reaktionsansätze wurden mit Wasser hydrolysiert und gaschromatographisch untersucht. Überraschenderweise zeigte sich (Tab. 1), daß die in situ hergestellten Ni⁰-Komplexe Butadien in nennenswertem Maße weder oligomerisieren noch polymerisieren. Die ge-

ringen Mengen der gaschromatographisch nachgewiesenen CDT-Isomeren dürften größtenteils von den eingesetzten Liganden stammen, die – wie nachgewiesen – unter den Bedingungen der gaschromatographischen Untersuchung geringfügig in CDT und den jeweiligen Rest gespalten werden.

Tab. 1. Umsetzung von Ni⁰-Komplexen synthetisierter Liganden mit Butadien in Benzol unter Normaldruck. (Auf eine Beschreibung dieser Versuche im Exp. Teil wurde verzichtet.)

Ligand L	Verhältnis L: Ni(acac) ₂ : AlEt ₃	Einleitungsdauer in h von Butadien bei 0°C und 80°C		Umsatz/ Nickelisomere	
				CDT	COD
5	1:1:2	1.5	4	0.98	0.03
5	1.35:1:2	0.5	4	1.91	0.11
5	2:1:2	0.5	4	1.81	0.18
5	2:1:2	1.5	4	2.21	0.16
5	2:1:2	3.0	4	1.20	0.13
4	2:1:2	1.5	4	1.41	0.07
3	2:1:2	1.5	4	2.11	0.44
8	1:1:2	1.5	4	1.20	0.05

Diese Untersuchungen zeigen, daß im Gegensatz zu nichtkovalent gebundenen 2-Elektronendonoren kovalent gebundene 2-Elektronendonoren die katalytische Aktivität von *ttt*-CDT-Ni⁰ gegen Butadien fast völlig unterdrücken. Für künftige Untersuchungen ergibt sich daraus die Fragestellung, wie sich die Anbindung von Donorgruppen an *ttt*-CDT über eine längere Seitenkette auswirkt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Für die kostenlose Überlassung von 400 g *ttt*-Cyclododecatrien danken wir dem *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*, Mülheim/Ruhr.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium (*n*BuLi) wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt, Phenyllithium als Benzol/Ether-Lösung (≈ 2 M). – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137,298. – ¹H-NMR: Varian HA 100, FT Bruker WM 300, Jeol PMX 60 (innerer Standard TMS, δ = 0.00 ppm; CDCl₃ als Lösungsmittel). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Spezielle Abkürzungen: TMEDA = Tetramethylethylendiamin, LDA = Lithiumdiisopropylamid; Siedebereich: Benzin 60–90°C; *ttt*-CDT = *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien, *ctt*-CDT = *cis,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien.

1. Allgemeine Aufarbeitungsvorschriften (AAV)

AAV I: Aminhaltige Reaktionsgemische wurden mit soviel 2 N HCl hydrolysiert, wie organisches Lösungsmittel eingesetzt worden war. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde die organische Phase noch zweimal mit je einem Drittel des Volumens HCl extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden bis zu einem pH-Wert von 8 mit 30proz. Natronlauge versetzt, dann wurde die organische Phase abgetrennt. Anschließend extrahierte man die wäßrige Phase dreimal mit je einem Drittel des Volumens Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen dreimal mit der Hälfte des Volumens Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab.

AAV II: Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch mit soviel Wasser versetzt, wie organisches Lösungsmittel eingesetzt worden war. Das Gemisch wurde mit dem gleichen Volumen Ether

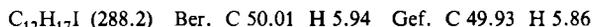
geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige erneut dreimal mit je einem Drittel des Volumens Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit der Hälfte des Volumens Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert.

2. Synthese monosubstituierter all-trans-1,5,9-Cyclododecatriene

2.1. Darstellung halogensubstituierter all-trans-1,5,9-Cyclododecatriene

2.1.1. *all-trans-3-Brom-1,5,9-cyclododecatrien (1)* wurde nach Zakharkin et al.⁴⁾ aus *all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien* und *N*-Bromsuccinimid in 84proz. Ausb. (Lit.⁴⁾ 91%) erhalten. Da ¹H-NMR-spektroskopische Daten in der Literatur fehlen, werden sie im folgenden angegeben. – ¹H-NMR (300 MHz): $\delta = 1.77-2.37$ (m; 8H, CH₂CH₂), 2.49 (ddd, $J_{\text{HC-CH=}} = 10.1$, $J_{\text{HC-CHBr}} = 11.8$, $J_{\text{H-C-H}} = 13.2$ Hz; 1H, 4-H), 2.71–2.86 (m; 1H, 4-H), 4.35–4.48 (m; 1H, CHBr), 4.89–5.45 (m; 6H, CH=).

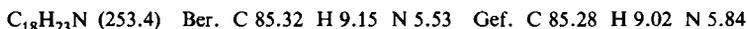
2.1.2. *all-trans-3-Iod-1,5,9-cyclododecatrien (2)*: 2.41 g (10.0 mmol) **1** in 10 ml absol. Aceton wurden bei Raumtemp. unter Lichtausschluß mit 6.00 g (40.0 mmol) Natriumiodid versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wurde die dunkelrote Lösung von unlöslichem NaBr abfiltriert und das Aceton i. Vak. abdestilliert. Um das Natriumbromid vollständig abzutrennen, wurde der ölige Rückstand zweimal mit je 10 ml Chloroform versetzt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Es wurde ein dunkelrotes, lichtempfindliches Öl isoliert, das sich ¹H-NMR-spektroskopisch (Auswertung der Signale von CHI und CHBr) als 2:1-Gemisch von **2** und **1** erwies. Da die beiden Halogenide weder säulenchromatographisch (Zersetzung) noch destillativ (das Iodid ist thermisch instabil) getrennt werden konnten, wurde das Rohprodukt in gleicher Weise wie oben mit 3.00 g (20.0 mmol) Natriumiodid umgesetzt. Bei der analogen Aufarbeitung erhielt man 1.28 g (45%) reines **2** als rotbraunes Öl mit $n_{\text{D}}^{24} = 1.5983$. – IR: 2985, 2910, 2840, 1433, 953 cm⁻¹ (*trans*-C=C). – ¹H-NMR (300 MHz): $\delta = 1.73-2.00$ (m; 4H, CH₂CH₂), 2.00–2.35 (m; 4H, CH₂CH₂), 2.60 (ddd, $J_{\text{H-C-CH=}} = 10.7$, $J_{\text{H-C-CHI}} = 12.0$, $J_{\text{H-C-H}} = 13.1$ Hz; 1H, 4-H), 2.74–3.00 (m; 1H, 4-H), 4.60 (ddd, $J_{\text{CH-CHH}} = 3.5$, $J_{\text{CH-CH=}} = 10.7$, $J_{\text{CH-CHH}} = 12.0$ Hz; 1H, CHI), 4.88–5.32 (m; 5H, CH=), 5.40 (ddd, $J = 1.25$, $J_{\text{CH-CHI}} = 10.7$, $J = 14.9$ Hz; 1H, 2-H). – MS: $m/e = 161$ (46%, M – I), 133 (7), 119 (25), 117 (8), 107 (14), 105 (24), 91 (78), 79 (100), 67 (52), 41 (69).



2.2. Umsetzungen pyridinhaltiger Nucleophile mit **1** und **2**

2.2.1. 2-(*all-trans-2,6,10-Cyclododecatrien-1-ylmethyl*)pyridin (**5**)

a) 3.00 ml (30.0 mmol) 2-Methylpyridin in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. mit 30.0 mmol BuLi metalliert und nach 2 h Rühren zu 7.23 g (30.0 mmol) **1** in 20 ml THF getropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurde nach AAV I aufgearbeitet. SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 1:1) ergab 5.38 g (71%) **5** als gelbes Öl mit $n_{\text{D}}^{23} = 1.5457$. – IR: 3000, 2970, 2905, 2840, 1590, 1570, 1475, 1435, 965 (*trans*-C=C), 750, 733 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): $\delta = 1.23-1.38$ (m; 1H, CHH–CH), 1.56–1.70 (m; 1H, CHH–CH), 1.76–2.26 (m; 6H, CH₂CH₂), 2.26–2.42 (m; 1H, CH₂CH₂), 2.42–2.58 (m; 1H, CH₂CH₂), 2.58–2.70 (m; 1H, CH), 2.70–2.82 (m; 1H, CHH–Py), 2.82–2.94 (m; 1H, CHH–Py), 4.94–5.51 (m; 5H, CH=), 5.63–5.76 (m; 1H, =CH–CH), 7.02–7.13 (m; 2H, 3- und 5-H[Py]), 7.50–7.60 (m; 1H, 4-H[Py]), 8.48–8.57 (m; 1H, 6-H[Py]). – MS: $m/e = 254$ (3%, M + 1), 253 (14, M⁺), 198 (14), 186 (53), 158 (18), 144 (59), 130 (70), 118 (40), 93 (100), 91 (20).



b) Wurden dagegen unter gleichen Reaktionsbedingungen 7.23 g (30.0 mmol) **1** zu 30.0 mmol 2-(Lithiomethyl)pyridin getropft (inverses Zutropfverfahren), so konnten nach SC neben 4.85 g (64%) **5** 680 mg (11%) Disubstitutionsprodukt **6** (s. 2.2.4.) isoliert werden.

c) 10.0 mmol 2-(Lithiomethyl)pyridin in 20 ml THF wurden bei 0°C zu 2.88 g (10.0 mmol) **2** in 20 ml THF getropft. Nach 8 h Rühren bei Raumtemp. erfolgte Aufarbeitung gemäß AAV I. Durch SC (20 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 1 : 1) konnten 2.10 g (83%) **5** isoliert werden.

2.2.2. 3-(all-trans-2,6,10-Cyclododecatrien-1-ylmethyl)pyridin (**4**)

a) 0.97 ml (10.0 mmol) 3-Methylpyridin in 10 ml THF wurden bei 0°C mit 10.0 mmol LDA, frisch dargestellt aus 1.40 ml (10.0 mmol) Diisopropylamin und 10.0 mmol BuLi in 20 ml THF, metalliert. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurden zu der roten Lösung 2.41 g (10.0 mmol) **1**, in 20 ml THF gelöst, getropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurde die hellgelbe Lösung gemäß AAV I aufgearbeitet. SC (40 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 1 : 3) ergab 0.76 g (30%) **4** als hellgelbes Öl mit $n_D^{23} = 1.5481$. – IR: 3020, 2980, 2910, 2840, 1580, 1475, 1433, 1420, 1125, 960 (*trans*-C=C), 785, 715 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.20–1.40 (m; 1H, CHH–CH), 1.56–1.70 (m; 1H, CHH–CH), 1.70–2.42 (m; 8H, CH₂CH₂), 2.46–2.78 (m; 3H, CHCH₂-Py), 4.80–5.70 (m; 6H, CH=), 7.14–7.23 (m; 1H, 5-H[Py]), 7.38–7.50 (m; 1H, 4-H[Py]), 8.35–8.47 (m; 2H, 2- und 6-H[Py]). – MS: *m/e* = 254 (4%, M + 1), 253 (18, M⁺), 205 (12), 161 (25), 146 (13), 145 (11), 144 (23), 133 (16), 130 (21), 119 (26), 93 (100), 91 (50), 79 (81), 67 (52).

C₁₈H₂₃N (253.4) Ber. C 85.32 H 9.15 N 5.53 Gef. C 85.32 H 9.37 N 5.96

b) Analog a) wurden 2.88 g (10.0 mmol) **2** bei 0°C zu 10.0 mmol 3-(Lithiomethyl)pyridin getropft. Es konnte 1.00 g (35%) **4** isoliert werden.

2.2.3. 4-(all-trans-2,6,10-Cyclododecatrien-1-ylmethyl)pyridin (**3**)

a) 10.0 mmol LDA, dargestellt aus 1.40 ml (10.0 mmol) Diisopropylamin und 10.0 mmol BuLi in 20 ml THF, wurden bei 0°C zu 1.00 ml (10.0 mmol) 4-Methylpyridin in 20 ml THF getropft. Nach 2.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die gelbe Lösung mit 2.41 g (10.0 mmol) **1** versetzt, 15 h gerührt und gemäß AAV I aufgearbeitet. SC (40 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 1 : 3) ergab 1.52 g (60%) **3** als blaßgelbes Öl mit $n_D^{23} = 1.5472$.

b) Analog a) wurden 2.88 g (10.0 mmol) **2** bei 0°C zu 10.0 mmol 4-(Lithiomethyl)pyridin getropft. Es konnten 1.93 g (76%) **3** isoliert werden. – IR: 3020, 2980, 2910, 2840, 1600, 1435, 1413, 960 (*trans*-C=C), 790 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.18–1.38 (m; 1H, CHH–CH), 1.54–1.69 (m; 1H, CHH–CH), 1.69–2.46 (m; 8H, CH₂CH₂), 2.46–2.76 (m; 3H, CHCH₂-Py), 4.78–5.72 (m; 6H, CH=), 6.97–7.13 (m; 2H, 3- und 5-H[Py]), 8.40–8.55 (m; 2H, 2- und 6-H[Py]). – MS: *m/e* = 254 (6%, M + 1), 253 (24, M⁺), 199 (18), 161 (43), 146 (23), 145 (24), 144 (46), 130 (44), 119 (29), 106 (23), 93 (100), 91 (44).

C₁₈H₂₃N (253.4) Ber. C 85.32 H 9.15 N 5.53 Gef. C 85.36 H 9.31 N 5.88

2.2.4. 2-(Di-all-trans-2,6,10-cyclododecatrien-1-ylmethyl)pyridin (**6**): 2.53 g (10.0 mmol) **5** in 20 ml THF wurden bei 5°C mit 10.0 mmol BuLi metalliert. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden zu der dunkelroten Lösung 2.41 g (10.0 mmol) **1** in 20 ml THF getropft. Anschließend wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt und gemäß AVV I aufgearbeitet. Durch SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin/Ether = 1 : 1) konnte das Rohprodukt, ein orangefarbenes Öl, in folgende Fraktionen getrennt werden:

1. Fraktion: 2.11 g (51%) **6** als hochviskoses, hellgelbes Öl mit $n_D^{42} = 1.5492$.

2. Fraktion: 0.43 g (17%) **5**, laut ¹H-NMR-Spektrum identisch mit einer authentischen Probe. – IR: 2975, 2920, 2840, 1663, 1590, 1568, 1470, 1435, 965 (*trans*-C=C), 780, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.47–1.61 (m; 2 Aliphaten-H), 1.71–2.36 (m; 15 Aliphaten-H), 2.50–2.78 (m; 6 Aliphaten-H), 4.84–5.11 (m; 4H, CH=), 5.11–5.31 (m; 4H, CH=), 5.31–5.48 (m; 2H, CH=), 5.56–5.70 (m; 2H, =CH–CH), 6.98–7.07 (m; 1H, 3-H[Py]), 7.07–7.15 (m; 1H, 5-H[Py]), 7.51–7.61 (m; 1H, 4-H[Py]), 8.56–8.63 (m; 1H, 6-H[Py]). –

MS: $m/e = 413$ (6%, M^+), 253 (10), 252 (22), 144 (13), 130 (16), 117 (10), 93 (22), 86 (67), 84 (100).

$C_{30}H_{39}N$ (413.6) Ber. C 87.11 H 9.50 N 3.38 Gef. C 86.93 H 9.78 N 3.25

2.2.5. 6-(*all-trans*-Cyclododecatrien-1-ylmethyl)-2,2'-bipyridin (**7**): 2.38 g (14.0 mmol) 6-Methyl-2,2'-bipyridin¹⁰ in 50 ml THF wurden bei -65°C mit LDA, frisch dargestellt aus 1.96 ml (14.0 mmol) Diisopropylamin und 14.0 mmol BuLi in 30 ml THF, metalliert. Nach 30 min Rühren bei dieser Temp. wurden zu der dunkelblauen Lösung 3.37 g (14.0 mmol) **1** in 30 ml THF getropft. Anschließend wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wurde das gelbe Reaktionsgemisch, das laut DC kein CDT-Br mehr enthielt, entsprechend AAV I aufgearbeitet. Es wurden 4.8 g eines gelben Öls isoliert, das durch SC (15 × 3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 1 : 2, hohe Eluiergeschwindigkeit) in folgende Fraktionen getrennt wurde:

1. Fraktion: 1.21 g (26%) **7** als viskoses, farbloses Öl mit $n_D^{23} = 1.5872$.

2. Fraktion: 1.17 g, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Gemisch aus **7** und 6-Methyl-2,2'-bipyridin.

SC (15 × 3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 1 : 1, hohe Eluiergeschwindigkeit) der Mischfraktion ergab: 1. Fraktion: 0.64 g (14%) **7**. 2. Fraktion: 0.16 g (7%) 6-Methyl-2,2'-bipyridin, laut Misch-DC und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit einer authentischen Probe.

Ein analoger Ansatz mit nur einer säulenchromatographischen Trennung (60 × 3 cm, Al_2O_3 , Benzin/Ether = 1 : 1, niedrige Eluiergeschwindigkeit) ergab 1.31 g (28%) **7** und 0.46 g (20%) 6-Methyl-2,2'-bipyridin.

7: IR: 3050, 3010, 2970, 2900, 2840, 1585, 1565, 1460, 1430, 960 (*trans*-C=C), 778, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.25 - 1.42$ (m; 1H, CHH-CH), 1.62–1.76 (m; 1H, CHH-CH), 1.82–2.44 (m; 7H, CH_2CH_2), 2.50–3.00 (m; 4H, CH_2CH_2 und $\text{CHCH}_2\text{-Py}$), 4.94–5.57 (m; 5H, CH=), 5.70–5.83 (m; 1H, =CH-CH), 7.06–7.15 (m; 1H, Py-H), 7.25–7.33 (m; 1H, Py-H), 7.68 (t, $J \approx 8$ Hz; 1H, Py-H), 7.76–7.85 (m; 1H, Py-H), 8.18 (d, $J \approx 8$ Hz; 1H, Py-H), 8.41–8.49 (m; 1H, Py-H), 8.64–8.71 (m; 1H, 6'-H[Py]). – MS: $m/e = 331$ (11%, $M + 1$), 330 (41, M^+), 276 (10), 263 (23), 221 (25), 170 (100), 69 (19).

$C_{23}H_{26}N_2$ (330.5) Ber. C 83.59 H 7.93 N 8.47 Gef. C 83.57 H 8.01 N 8.43

2.2.6. 4-(*all-trans*-2,6,10-Cyclododecatrien-1-yl)-4-(2-pyridinyl)-2-butanol (**8**): 0.50 ml (5.0 mmol) 2-Methylpyridin in 50 ml THF wurden bei Raumtemp. mit 5.0 mmol BuLi metalliert. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionslösung auf 0°C gekühlt. Dann wurden 0.33 ml (5.0 mmol) Methyloxiran zugespritzt. Innerhalb von 15 min wurde auf Raumtemp. erwärmt und 2 h gerührt, bevor bei Raumtemp. ein zweites Mal mit 5.0 mmol BuLi metalliert wurde. Nach 0.5 h wurden 1.20 g (5.0 mmol) **1** in 30 ml THF zu der dunkelroten Lösung getropft. Anschließend wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und gemäß AAV I aufgearbeitet. Es wurden 1.37 g eines zähen, orangefarbenen Öls erhalten, das durch SC (40 × 3 cm, SiO_2 , Benzin/Ether = 1 : 9) in folgende Fraktionen getrennt werden konnte:

1. Fraktion: 0.13 g (17%) 4-(2-Pyridinyl)-2-butanol, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit einer authentischen Probe.

2. Fraktion: 0.50 g (32%) **8** als hochviskoses, hellgelbes Öl mit $n_D^{42} = 1.5400$. – IR: 3360 (OH), 2960, 2910, 2840, 1665, 1590, 1568, 1473, 1433, 963 (*trans*-C=C), 767, 747, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 0.86 - 1.41$ (m; 5H, CH_3 , CH_2), 1.60–2.98 (m; 13H, CH_2CH_2 , OH, $\text{CH}_2\text{CH-CH-Py}$), 3.40–3.68 (m; 1H, CH-OH), 4.88–5.48 (m; 5H, CH=), 5.53–5.66 (m; 1H, =CH-CH), 7.03–7.18 (m; 2H, 3- und 5-H[Py]), 7.53–7.64 (m; 1H, 4-H[Py]), 8.46–8.58 (m; 1H, 6-H[Py]). – MS: $m/e = 311$ (6%, M^+), 310 (6), 296 (3), 266 (44), 253 (19), 252 (29), 244 (33), 205 (32), 144 (27), 133 (13), 130 (26), 119 (16), 106 (100), 105 (15), 93 (25), 91 (30), 79 (39).

$C_{21}H_{29}NO$ (311.5) Ber. C 80.98 H 9.38 N 4.49 Gef. C 80.85 H 9.68 N 4.25

2.3. Umsetzungen weiterer Nucleophile mit all-trans-3-Brom-1,5,9-cyclododecatrien (1)

2.3.1. 3-(Diphenylphosphinoyl)-all-trans-1,5,9-cyclododecatrien (9): 0.89 ml (5.0 mmol) Chlor-diphenylphosphan in 40 ml THF wurden 18 h bei Raumtemp. mit 0.21 g (30.0 mmol) Lithiumdraht gerührt. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums wurde die rote Lösung auf -60°C gekühlt und mit 1.20 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml THF versetzt. Es wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt, wobei sich die Lösung hellgelb färbte, und anschließend mit 1 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Zur vollständigen Oxidation des Phosphans wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend gemäß AAV II aufgearbeitet. Man erhielt 1.4 g eines äußerst zähen Öls, aus dem nach zwei säulenchromatographischen Trennungen (40×3 cm, SiO_2 , Benzin/Ether = 3:1 und 40×3 cm, SiO_2 , Ether/Ethanol = 19:1) 0.67 g (32%) **9** als farbloses Pulver mit Schmp. 171°C (aus Benzin) isoliert wurden. – IR: 2900, 2830, 1435, 1175, 960 (*trans*-C=C), 740, 720, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.74\text{--}1.95$ (m; 4H, CH_2CH_2), $1.95\text{--}2.30$ (m; 5H, CH_2CH_2 , *CHH*–CH), $2.36\text{--}2.54$ (m; 1H, *CHH*–CH), $2.94\text{--}3.10$ (m; 1H, CH), $4.90\text{--}5.34$ (m; 6H, CH=), $7.36\text{--}7.58$ (m; 6H, *m/p*-Aromaten-H), $7.71\text{--}7.91$ (m; 4H, *o*-Aromaten-H). – MS: *m/e* = 363 (9%, M + 1), 362 (26, M⁺), 361 (8), 203 (38), 202 (100), 201 (81), 91 (30), 79 (29), 77 (52).

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{OP}$ (362.4) Ber. C 79.53 H 7.51 Gef. C 79.15 H 7.50

2.3.2. 3-(Phenylthio)methyl]-all-trans-1,5,9-cyclododecatrien (10)

a) 10.0 mmol (Lithiomethyl)phenylsulfid, dargestellt nach Corey et al.¹¹⁾ durch Metallierung von 1.17 ml (10.0 mmol) Thioanisol mit 10.0 mmol PhLi in 50 ml THF (18 h), wurden bei Raumtemp. mit 2.41 g (10.0 mmol) **1** in 10 ml THF versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde gemäß AAV II aufgearbeitet. SC (50×3 cm, SiO_2 , Benzin) des Rohprodukts ergab:

1. Fraktion: 0.14 g (11%) Thioanisol, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit einer authentischen Probe.

2. Fraktion: 0.90 g (32%) **10** als hellgelbes Öl mit $n_{\text{D}}^{23} = 1.5721$. – IR: 3020, 2980, 2910, 2840, 1585, 1480, 1435, 960 (*trans*-C=C), 740, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.59\text{--}2.66$ (m; 11H, CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CHH}-\text{S}$), $2.98\text{--}3.06$ (m; 1H, *CHH*–S), $3.53\text{--}3.64$ [0.3H] und $3.73\text{--}3.86$ [0.7H] (m; 1H, CH), $4.82\text{--}5.80$ (m; 6H, CH=), $7.09\text{--}7.51$ (m; 5H, Aromaten-H). – MS: *m/e* = 284 (11%, M⁺), 270 (20), 205 (36), 161 (99), 160 (48), 133 (61), 119 (99), 105 (81), 93 (54), 91 (100), 79 (99), 77 (84), 57 (84).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{S}$ (284.5) Ber. C 80.22 H 8.50 Gef. C 80.41 H 8.63

b) 1.17 ml (10.0 mmol) Thioanisol in 50 ml THF wurden analog 2.3.2.a) lithiiert und zum Austausch von Lithium gegen Kupfer(I) bei -60°C mit 0.99 g (10.0 mmol) Kupfer(I)-chlorid versetzt. Dabei färbte sich die blaßgelbe Reaktionslösung dunkelrot. Nach 1 h Rühren bei -60°C wurden 2.41 g (10.0 mmol) **1** in 15 ml THF zugeetropt. Es wurde innerhalb von 5 h auf Raumtemp. erwärmt, nach 15 h Rühren mit 10 ml 2 N HCl hydrolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet. Dabei wurden 2.6 g eines dunkelgelben Öls erhalten, das durch SC (50×3 cm, SiO_2 , Benzin) in folgende Fraktionen getrennt wurde:

1. Fraktion: 0.25 g (20%) Thioanisol, laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit einer authentischen Probe. 2. Fraktion: 0.54 g (19%) **10**.

2.4. Darstellung organoelement-substituierter all-trans-1,5,9-Cyclododecatriene

2.4.1. 3-(Triphenylstannyll)-all-trans-1,5,9-cyclododecatrien (15) neben Bi-all-trans-2,6,10-cyclododecatrien-1-yl (12)

a) Zu 0.48 g (20.0 mmol) Magnesiumspänen in 5 ml THF wurden 2 Tropfen **1** gegeben. Nach Anspringen der Reaktion wurde bis zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 1.88 g (7.8 mmol) **1** und 1.92 g (5.0 mmol) Chlortriphenylstannan in 20 ml THF zugeetropt. Dann wurde 7 h unter

Rückfluß gekocht, 15 h bei Raumtemp. gerührt, mit 10 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet. SC (50×3 cm, SiO_2 , Benzin) ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion: 0.57 g (45%) **12** (s. 3.2.).

2. Fraktion: 0.9 g eines Gemisches, das neben **15** Chlortriphenylstannan enthält.

Zur Abtrennung von Chlortriphenylstannan wurde der ölige Rückstand in 10 ml Ether gelöst und mit 10 ml Methanol/Wasser (1:1), das 0.3 g Kaliumfluorid enthielt, geschüttelt. Nach Phasentrennung und zweimaligem Waschen mit je 10 ml Wasser wurde die etherische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Es wurden 0.60 g (24%) **15** als farblose Kristalle mit Schmp. 110°C (aus Pentan) isoliert. – IR: 3030, 2900, 2830, 1475, 1425, 965 (*trans*-C=C), 725, 695 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.78\text{--}1.98$ (m; 4H, CH_2CH_2), 2.11–2.36 (m; 5H, CH_2CH_2 , *CHH*–*CHSn*), 2.48–2.68 (m; 1H, *CHH*–*CHSn*), 2.75 (ddd, $J_{\text{SnCH-CHH}} = 2.6$, $J_{\text{SnCH-CH}} = 10.4$, $J_{\text{SnCH-CHH}} = 13.0$ Hz; 1H, *CHSn*), 4.94–5.28 (m; 6H, CH=), 7.28–7.66 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 512$ (1%, M^+)¹², 510 (1.1, M^+), 508 (0.6, M^+), 351 (100), 350 (47), 349 (72), 348 (30), 347 (51), 197 (22), 195 (21), 193 (11), 120 (9), 118 (7).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Sn}$ (511.3) Ber. C 70.48 H 6.31 Gef. C 70.51 H 6.47

b) In einem analogen Ansatz wurden 1.92 g (5.0 mmol) Chlortriphenylstannan mit 0.21 g (30.0 mmol) Lithiumdraht in 20 ml THF metalliert und bei Raumtemp. mit 1.20 g (5.0 mmol) **1** versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wurde gemäß AAV II aufgearbeitet. Durch SC (60×3 cm, SiO_2 , Benzin) wurde nachgewiesen, daß kein **15** entstanden ist.

2.4.2. 3-(Triphenylplumbyl)-all-trans-1,5,9-cyclododecatrien (**16**): 2.37 g (5.0 mmol) Chlortriphenylplumban, in 10 ml THF suspendiert, wurden bei Raumtemp. mit 0.42 g (60.0 mmol) Lithiumdraht versetzt. Nach 15 h Rühren wurde überschüssiges Lithium durch Filtrieren über Glaswolle abgetrennt, die schwarze Reaktionslösung auf 0°C gekühlt und mit 1.01 g (4.2 mmol) **1** in 5 ml THF versetzt. Nach 50 h Rühren bei Raumtemp. wurde gemäß AAV II aufgearbeitet. Das feste, hellgelbe Rohprodukt (2.3 g) wurde in 10 ml Aceton aufgenommen, 1.18 g (46%) kristallines Tetraphenylplumban mit Schmp. 230°C (Lit.¹³) 228°C) abfiltriert und das Aceton i. Vak. abdestilliert. Das zurückbleibende, hellgelbe Öl wurde in siedendem Ethanol gelöst. Im Kühlschrank kristallisierten 0.83 g (33%) **16** als hellgelbe Nadeln mit konstantem Schmp. 95°C aus. – IR: 3050, 2890, 2830, 1565, 1470, 1425, 950 (*trans*-C=C), 720, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.72\text{--}2.00$ (m; 4H, CH_2CH_2), 2.08–2.33 (m; 4H, CH_2CH_2), 2.33–2.55 (m; 1H, *CHH*–*CHPb*), 2.58–2.87 (m; $^2J_{\text{Pb}} \approx 28$ Hz; 1H, *CHH*–*CHPb*), 3.41 (ddd, $J_{\text{PbCH-CHH}} \approx 3.0$, $J_{\text{PbCH-CH}} \approx 11.2$, $J_{\text{PbCH-CHH}} = 12.7$, $^2J_{\text{Pb}} = 32$ Hz; 1H, *CHPb*), 4.90–5.21 (m; 5H, CH=), 5.33 (ddd, $J \approx 1$, $J_{\text{PbCH-CH}} = 11.2$, $J = 14.9$, $^3J_{\text{Pb}} \approx 23.6$ Hz; 1H, =*CH*–*CHPb*), 7.21–7.81 (m; 15H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 439$ (98%, $\text{M} - 161$)¹², 438 (47, $\text{M} - 161$), 437 (40, $\text{M} - 161$), 285 (78), 284 (37), 283 (37), 208 (100), 207 (36), 206 (45), 154 (22), 79 (25), 78 (50).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{Pb}$ (599.8) Ber. C 60.07 H 5.38 Gef. C 60.00 H 5.44

2.4.3. 3-(Phenylseleno)-all-trans-1,5,9-cyclododecatrien (**17**): 2.41 g (10.0 mmol) **1** und 1.56 g (5.0 mmol) Diphenyldiselenid in 40 ml THF wurden bei Raumtemp. portionsweise mit 1.14 g (30.0 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach 5 h Rühren wurde gemäß AAV II aufgearbeitet. SC (60×3 cm, SiO_2 , Benzin) ergab neben 0.20 g (13%) Diphenyldiselenid mit Schmp. 61°C (Lit.¹⁴) 62.5°C) 1.84 g (58%) **17** als gelbes Öl mit $n_D^{25} = 1.5932$. – IR: 2980, 2910, 2840, 1580, 1477, 1435, 955 (*trans*-C=C), 740, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): $\delta = 1.74\text{--}1.99$ (m; 4H, CH_2CH_2), 2.04–2.31 (m; 5H, CH_2CH_2 , *CHH*–*CHSe*), 2.46–2.58 (m; 1H, *CHH*–*CHSe*), 3.64–3.76 (m; 1H, *CHSe*), 4.89–5.16 (m; 6H, CH=), 7.17–7.34 (m; 3H, *m/p*-Aromaten-H), 7.46–7.63 (m; 2H, *o*-Aromaten-H). – MS: $m/e = 320$ (8%, M^+)¹², 318 (41, M^+), 316 (22, M^+), 162 (52), 161 (100), 160 (24), 157 (48), 133 (84), 119 (87), 107 (70), 105 (81), 93 (77), 91 (90), 79 (96), 67 (85).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Se}$ (317.3) Ber. C 68.13 H 6.99 Gef. C 67.84 H 7.05

3. Lithierung von *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen

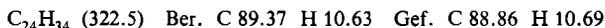
3.1. *Wasserstoff-Lithium-Austauschversuche*: *ttt*-CDT bzw. ein Gemisch aus *ttt*-CDT und TMEDA in 10–20 ml Lösungsmittel wurde mit BuLi versetzt. Nach den in Tab. 2 angegebenen Reaktionszeiten wurde zu der hellgelben Reaktionslösung eine doppelmolare Menge Elektrophil gespritzt und gemäß AAV II aufgearbeitet. Durch SC (30 × 3 cm, SiO₂, Benzin) konnte *ttt*-CDT in 70–90proz. Ausb. zurückgewonnen werden. Die Identifizierung erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe.

Tab. 2. Metallierungsversuche an *ttt*-CDT mit BuLi

eingesetztes <i>ttt</i> -CDT mg (mmol)	<i>ttt</i> -CDT: TMEDA: BuLi	Lösungs- mittel	Reaktions- temp. (°C)	zeit (h)	Abfang- reagenz	zurück- gewonnenes <i>ttt</i> -CDT mg (%)
810 (5.0)	2:0:1	THF	22	5	Me ₃ SiCl	632 (78)
810 (5.0)	2:0:1	THF	22	1	Ph ₃ C=O	607 (75) ^{a)}
810 (5.0)	1:0:1	THF	-10	6	D ₂ O	610 (75)
405 (2.5)	1:0:1	THF	22	5	D ₂ O	288 (71)
486 (3.0)	1:1:1	THF	22	5	D ₂ O	385 (79)
405 (2.5)	1:0:1	Ether	-10	6	D ₂ O	352 (87)
405 (2.5)	1:0:1	Ether	22	5	D ₂ O	357 (88)
486 (3.0)	1:0.5:1	Hexan	22	15	Me ₃ SiCl	345 (71)

^{a)} Neben *ttt*-CDT wurden 120 mg (10%) 2,2-Diphenyl-1-pentanol isoliert.

3.2. *Versuche zur Grignardierung von all-trans-3-Brom-1,5,9-cyclododecatrien (1); Synthese von Bi-all-trans-2,6,10-cyclododecatrien-1-yl (12)*: 0.24 g (10.0 mmol) Magnesiumspäne wurden mit 5 ml Ether übergossen und mit 2 Tropfen (2.41 g, 10.0 mmol) **1** unter Rühren versetzt. Nach Anspringen der Reaktion wurde restliches **1** in 15 ml Ether zugetropft und das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde auf 0°C abgekühlt, mit 20 ml 2 N HCl hydrolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet. SC (40 × 3 cm, SiO₂, Benzin) ergab 1.00 g (62%) **12** als farbloses Öl mit $n_D^{24} = 1.5331$. – IR: 2980, 2910, 2835, 1433, 955 cm⁻¹ (*trans*-C=C). – ¹H-NMR (300 MHz): δ = 1.31–1.68 (m; 2H, CH₂CH₂), 1.71–2.47 (m; 18H, CH₂CH₂, CH₂CH), 2.47–2.69 (m; 2H, CH₂CH), 4.76–5.54 (m; 12H, CH=). – MS: *m/e* = 322 (5%, M⁺), 213 (14), 205 (3), 161 (29), 133 (19), 119 (32), 105 (32), 91 (78), 79 (100), 67 (78).



3.3. Versuche zur Metallierung von *all-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien durch Brom-Alkalimetall-Austausch

3.3.1. *Mit Lithium*: **1** in 40–50 ml THF wurde mit überschüssigem Lithiumdraht versetzt und einige h unter Rückfluß gekocht (s. Tab. 3). Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe

Tab. 3. Br-Li-Austausch an CDT-Br (**1**) mit Lithium in THF

Ansatz g (mmol)		Reaktions- zeit (h Rückfluß)	Abfang- reagenz	Ausb. g (%)	
1	Li			<i>ctt</i> -CDT	<i>ttt</i> -CDT
2.41 (10.0)	0.21 (30.0)	1.5 ^{a)}	CH ₃ I	0	0
2.41 (10.0)	0.21 (30.0)	3	D ₂ O	0.08 (5)	1.13 (70)
2.41 (10.0)	0.28 (40.0)	3	CH ₃ I	0.06 (4)	1.08 (67)
1.20 (5.0)	0.14 (20.0)	5	Me ₃ SiCl	0.08 (10)	0.47 (58)

^{a)} Reaktionszeit bei 22°C.

einer doppelmolaren Menge an Elektrophil beendet und gemäß AAV II aufgearbeitet. SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin) ergab die isomeren Cyclododecatriene *ttt*-CDT und *ctt*-CDT (s. Tab. 3), deren Identifizierung ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben erfolgte.

3.3.2. Mit Natrium

a) In den auf -70°C gekühlten Reaktionskolben wurden ca. 80 ml Ammoniak kondensiert und anschließend 0.46 g (20.0 mmol) Natrium in kleinen Stücken zugesetzt. Nach 10 min wurden 2.41 g (10.0 mmol) **1** langsam zugetropft. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde nach 1 h bei -70°C mit 0.40 ml (22.0 mmol) D₂O deuterolysiert, auf Raumtemp. erwärmt und nach Zugabe von 20 ml Ether gemäß AAV II aufgearbeitet. SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin) des viskosen, öligen Rohproduktes ergab 0.37 g (23%) **12**.

b) 2.41 g (10.0 mmol) **1** wurden analog 3.3.2.a) zu 0.46 g (20.0 mmol) Natrium in flüssigem Ammoniak getropft. Nach 0.5 h wurde bei -30°C mit 20 ml THF versetzt, mit 0.40 ml (22.0 mmol) D₂O deuterolysiert, auf Raumtemp. erwärmt und gemäß AAV II aufgearbeitet. Durch SC (60 × 3 cm, SiO₂, Benzin) erhielt man:

1. Fraktion: 1.00 g (62%) *ttt*-CDT, laut ¹H-NMR-Spektrum identisch mit einer authentischen Probe. 2. Fraktion: 0.49 g (30%) **12**.

3.3.3. Mit BuLi; Bildung von 3-Butyl-all-trans-1,5,9-cyclododecatrien (**14**): **1** in 10–15 ml Lösungsmittel wurde auf die in Tab. 4 angegebene Reaktionstemp. abgekühlt und mit einer äquimolaren Menge BuLi versetzt. Nach 1 h wurde mit der doppelmolaren Menge D₂O deuterolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet. Durch SC (40 × 3 cm, SiO₂, Benzin) wurden die in Tab. 4 aufgeführten Produkte *ttt*-CDT und **14** (farblose Flüssigkeit mit $n_D^{20} = 1.4903$) isoliert.

14: IR: 2940, 2900, 2830, 1460, 1430, 950 cm⁻¹ (*trans*-C=C). - ¹H-NMR (300 MHz): δ = 0.89 (t, J = 7.5 Hz; 3 H, CH₃), 1.17–1.40 (m; 6 H, [CH₂]₃), 1.56–1.77 (m; 1 H, CHH–CH), 1.77–2.36 (m; 9 H, CH₂CH₂, CHH–CH), 2.48–2.66 (m; 1 H, CH), 4.70–5.60 (m; 6 H, CH=). - MS: m/e = 219 (5%, M + 1), 218 (24, M⁺), 189 (10), 175 (11), 161 (53), 147 (11), 133 (32), 121 (22), 109 (74), 93 (57), 81 (69), 79 (78), 68 (100), 58 (62).

C₁₆H₂₆ (218.4) Ber. C 88.00 H 12.00 Gef. C 88.29 H 11.82

Tab. 4. Umsetzung von **1** mit BuLi

eingesetztes 1 g (mmol)	Lösungs- mittel	Reaktions- temp. (°C)	Ausb. g (%)	
			<i>ttt</i> -CDT	14
1.20 (5.0)	THF	20	0.25 (31)	0.23 (21)
0.72 (3.0)	THF	-75	0.15 (30)	0.40 (61)
1.20 (5.0)	THF	-100	0.24 (30)	0.71 (65)
1.20 (5.0)	Ether	0	0.23 (29)	0.46 (42)
0.60 (2.5)	Ether	-75	0.09 (22)	0.25 (46)
0.60 (2.5)	Ether	-100	0.13 (32)	0.28 (51)

3.4. Lithiierung von all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien durch Organoelement-Li-Austausch

3.4.1. Triphenylstannyl-Li-Austausch: 0.15 g (0.30 mmol) **15** in 4 ml Ether wurden bei Raumtemp. mit 0.30 mmol PhLi versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurden 0.03 ml (0.3 mmol) 1-Brombutan zugegeben. Es wurde 2 h gerührt, bevor mit 1 ml Wasser hydrolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet wurde. Das Rohprodukt wurde in 5 ml Aceton aufgenommen, 122 mg (96%) kristallines Tetraphenylstannan mit Schmp. 227°C (Lit.¹⁵ 224°C) wurden abfiltriert und Aceton wurde abdestilliert. Zurück blieben 47 mg (99%) *ttt*-CDT, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit einer authentischen Probe übereinstimmte. In einem analogen Ansatz wurde die Reaktion durch

Zugabe von 0.50 ml (25.0 mmol) D₂O beendet. Es wurden 119 mg (93%) Tetraphenylstannan und 46 mg (95%) *ttt*-CDT erhalten.

3.4.2. *Triphenylplumbyl-Li-Austausch*: Die Lösung von 0.20 g (0.33 mmol) **16** in 5 ml THF wurde auf -65°C gekühlt und mit 0.33 mmol PhLi versetzt. Nach 30 min Rühren bei -65°C wurden 0.04 ml (0.37 mmol) 1-Brombutan zu der hellgelben Reaktionslösung gespritzt. Anschließend wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit 1 ml Wasser hydrolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet. Das feste, farblose Rohprodukt wurde in 3 ml Aceton aufgenommen, und 165 mg (97%) kristallines Tetraphenylplumban mit Schmp. 229°C (Lit.¹³) 228°C) wurden abfiltriert. Nach Abdestillieren des Acetons blieben 45 mg (85%) *ttt*-CDT zurück, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem einer authentischen Probe übereinstimmte.

3.4.3. *Versuch, einen Phenylseleno-Li-Austausch zu erreichen*: 0.63 g (2.0 mmol) der Selenverbindung **17** in 20 ml THF wurden bei -60°C mit 2.0 mmol BuLi versetzt. Nach 3 h Rühren bei -60°C wurden – um eventuell gebildete Lithiumverbindung **13** abzufangen – 0.21 ml (2.0 mmol) 1-Brombutan zugespritzt. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit 5 ml Wasser hydrolysiert und gemäß AAV II aufgearbeitet. Durch SC (10 × 3 cm, SiO₂, Benzin) wurden 0.50 g (80%) **17** zurückgewonnen. In einem analogen Ansatz wurde **17** bei 0°C mit BuLi und nach 1 h mit der äquimolaren Menge 1-Brombutan versetzt. Laut DC (SiO₂, Benzin) hatten sich sieben neue Verbindungen gebildet. Die Trennung durch SC (10 × 3 cm, SiO₂, Benzin) gelang nicht.

- 1) VII. Mitteil.: Th. Kauffmann, E. Anfang und J. Olbrich, Chem. Ber. **118**, 1022 (1985).
- 2) J. Ennen und Th. Kauffmann, Angew. Chem. **93**, 117 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 118 (1981); Th. Kauffmann und J. Ennen, Tetrahedron Lett. **1981**, 5035.
- 3) G. Wilke, Angew. Chem. **69**, 397 (1957).
- 4) L. I. Zakharkin und V. V. Korneva, J. Org. Chem. USSR **3**, 120 (1967).
- 5) Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. **94**, 401 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 410 (1982).
- 6) E. G. Hoffmann, P. W. Jolly, A. Küsters, R. Mynott und G. Wilke, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1712 (1976).
- 7) W. Fauß, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- 8) B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann und J. Brandt, Liebigs Ann. Chem. **727**, 143 (1969).
- 9) W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller und G. Wilke, Liebigs Ann. Chem. **727**, 161 (1969).
- 10) Th. Kauffmann, J. König und A. Woltermann, Chem. Ber. **109**, 3864 (1976).
- 11) E. J. Corey und D. Seebach, J. Org. Chem. **31**, 4097 (1966).
- 12) Mehrfache M⁺-Signale werden durch die natürliche Isotopenverteilung hervorgerufen. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 279, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 13) H. Gilman, L. Summers und R. W. Leeper, J. Org. Chem. **17**, 630 (1952).
- 14) O. Behagel und H. Seibert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 812 (1932).
- 15) H. Gilman und S. D. Rosenberg, J. Org. Chem. **24**, 2063 (1959).

[177/84]