

Über die Cyclisierung von *all-cis*-1,10-Dibrom-2,5,8-decatrien mit Magnesium

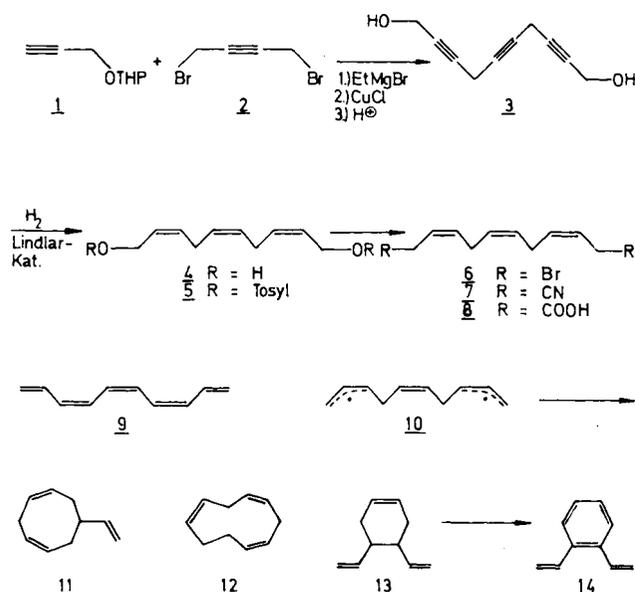
Martin Bruder Müller und Hans Musso†*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 13. Juni 1988

On the Cyclization of *all-cis*-1,10-Dibromo-2,5,8-decatriene with Magnesium

On reaction with magnesium in THF at -70°C , the title compound **6** yields about equal amounts of 7-vinyl-1,4-cyclooctadiene (**11**), *all-cis*-1,4,7-cyclodecatrien (**12**), 4,5-divinyl-1-cyclohexene (**13**), as well as 1,2-divinylbenzene (**14**) in addition to polymeric material.



Bei Versuchen zur Synthese des *all-cis*-1,4,7,10-Cyclododecatriens^{1a)} wurde nach den bereits^{1b)} geschilderten Bemühungen unter anderem folgendes Konzept bearbeitet: Ausgehend vom einfach zugänglichen 1,10-Dihydroxy-2,5,8-decatriin (**3**)²⁾ sollte die Kette an jedem Ende um ein C-Atom verlängert werden, um dann ein Derivat der *all-cis*-Dicarbonsäure **8** cyclisieren zu können. Das gelang zwar nicht; trotzdem seien hier einige überraschende Befunde mitgeteilt.

Die in Lit.²⁾ angegebene Herstellung von **3** ergab mit 14% eine viel zu geringe Ausbeute. Diese konnte auf 43% verbessert werden, als die Grignard-Verbindung **1** des durch den Tetrahydropyranyl-Rest geschützten Propargylalkohols³⁾ unter Kupfer(I)-Katalyse mit 1,4-Dibrom-2-butan (**2**)⁴⁾ umgesetzt und die Schutzgruppen entfernt wurden. Der Triinalkohol **3** ließ sich nach Lindlar³⁾ glatt zum *all-cis*-Triinalkohol **4** hydrieren, der nach dem GC zu über 96% rein war und dessen Konfiguration an den Doppelbindungen aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervorgeht. Das Ditosylat **5** kann aus dem Alkohol **4** mit *p*-Tosylchlorid und Kaliumhydroxid bei -10°C erhalten werden, doch ist es so empfindlich, daß man es nicht länger aufbewahren kann. Steigt bei der Reaktion die Temperatur, so läßt sich ein Gemisch konjugierter Decapentaene, z. B. **9**⁶⁾ nachweisen. Bei der Reaktion von **5** mit Lithiumbromid in Aceton bildet sich

in 96proz. Ausbeute das Dibromid **6**. Das Dinitril **7** konnte aus **6** auch mit Tetraethylammonium-cyanid⁷⁾ nicht erhalten werden; wieder waren die Eliminierungsprodukte **9** als einzige niedermolekulare Verbindungen nachweisbar. Mit dem Lithium-Salz des 1,3-Dithians nach Seebach⁸⁾ ließ sich kein definiertes Produkt gewinnen.

Obwohl sich Allylbromide nicht so leicht in die Grignard-Verbindung überführen lassen⁹⁾, wurde das Dibromid **6** bei -70°C in THF mit Magnesium umgesetzt, um dann vielleicht mit CO_2 zur Dicarbonsäure **8** zu gelangen.

Die Aufarbeitung brachte eine Überraschung. Eine Carbonsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Neben viel polymerem Material isolierte man ein flüchtiges Öl, das nach dem GC vier Komponenten in etwa gleicher Menge enthielt. Fraktion 1 zeigte ein Molekülion bei $m/z = 130$, die drei anderen bei $m/z = 134$, was den Summenformeln $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ bzw. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ entspricht. Die Identifizierung erfolgte über die ¹H-NMR-Spektren und durch Vergleich mit authentischem Material. Bei der im GC am schnellsten laufenden Verbindung handelt es sich um 1,2-Divinylbenzol (**14**)¹⁰⁾. Dieses dürfte aus der dritten Fraktion hervorgegangen sein, die sich als 4,5-Divinylcyclohexen (**13**)¹¹⁾ zu erkennen gab. Die Fraktionen 2 und 4 enthalten 7-Vinyl-1,4-cyclooctadien (**11**) und *all-cis*-1,4,7-Cyclodecatrien (**12**)¹²⁾.

Die Bildung von **11**, **12** und **13** läßt sich leicht erklären, wenn man als Zwischenstufe der Enthalogenierung von **6** mit Magnesium ein mesomeres Diradikal **10** annimmt, in dem die Cyclisierung über die Atome C-1 und C-8, C-1 und C-10 bzw. C-3 und C-8 erfolgt. Es wurden aber keine weiteren Versuche unternommen, um die Ausbeuten zu verbessern oder den Mechanismus aufzuklären.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau A. Kuiper, Frau P. Lang und Herrn U. Tanger für zahlreiche spektroskopische und analytische Daten.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben über Apparate und Methoden s. Lit.^{1b)}

1,10-Dihydroxy-2,5,8-decatrien (**3**)²⁾: Zu 300 mmol Ethylmagnesiumbromid (aus 7.3 g Mg und 32.7 g Ethylbromid) in 100 ml absol. THF werden 39.9 g (283 mmol) geschützter Propargylalkohol **1**³⁾ in 50 ml THF so zugetropft, daß die Temp. 40°C nicht übersteigt. Nach 30 min. Rühren bei 60°C werden bei Raumtemp. 1.2 g (12.1 mmol) CuCl zugesetzt. 20 min später tropft man 25.4 g (120 mmol) Dibromid **2**⁴⁾ zu und kocht 16 h unter Rückfluß. Hydrolyse mit $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCN}$ -Lösung, mehrmalige Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether und Konzentration i. Vak. ergibt ein schwarzes Öl. Nach Zugabe von 100 ml Methanol wird 1.0 g Ionenaustauscher Dowex W 50-X 8 zugegeben und nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert. Das Filtrat wird mit Na_2SO_4 getrocknet und konzentriert. Nach Umkristallisation aus CHCl_3/n -Pentan erhält man 8.4 g (43%) schwach bräunliches Pulver vom Schmp. 109°C (Lit.²⁾ 58°C vom Schmp. $110.6 - 111.8^{\circ}\text{C}$).

all-cis-1,10-Dihydroxy-2,5,8-decatrien (4): 14.3 g (88.2 mmol) Triindiol **3** werden in 150 ml Methanol mit 3 g Lindlar-Katalysator⁵⁾ unter H₂ gerührt bis kein H₂ mehr aufgenommen wird (ca. 2.9 mol). Nach Filtration und Konzentration ergibt die Destillation 10.7 g (73%) fast farbloses Öl, Sdp. 142°C/0.01 Torr. – IR (Film): $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$, 1650. – GC: 3 m SE 30, 250/150/250°C, $t_{\text{ret}} = 9.36 \text{ min}$. – ¹H-NMR: $\delta = 2.78$ (t, $J = 5.8 \text{ Hz}$, 4H, CH₂C=), 2.86 (s, 2H, OH), 4.12 (d, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H, CH₂O), 5.30–5.63 (m, 6H, CH=). – MS: m/z (%) = 168 (2) [M⁺], 91 (100).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59
Gef. C 71.25 H 9.26

all-cis-2,5,8-Decatrien-1,10-diyl-di(p-toluolsulfonat) (5): Zu einer Lösung von 1.7 g (10 mmol) Triindiol **4** und 4.8 g (25 mmol) *p*-Tosylchlorid in 10 ml absol. THF gibt man bei –10°C innerhalb 15 min 5.2 g (100 mmol) gepulvertes KOH portionsweise zu. Man rührt 16 h, läßt auf 0°C auftauen, gießt auf Eis, extrahiert mehrmals mit Ether und trocknet mit Na₂SO₄. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Methanol konnten 4.1 g (86%) gelbliches, sehr unbeständiges Öl isoliert werden. – IR (Film): $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$, kein OH. – ¹H-NMR: $\delta = 2.45$ (s, 6H, CH₃), 2.75 (t, $J = 6.4 \text{ Hz}$, 4H, =CCH₂C=), 4.63 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 4H, CH₂O), 5.24 (m, 2H, CH), 5.43–5.70 (m, 4H, CH=), 7.36 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, arom.), 7.82 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, arom.).

all-cis-1,10-Dibrom-2,5,8-decatrien (6): 1.9 g (4 mmol) Ditosylat **5** und 1.0 g (12 mmol) LiBr werden in 15 ml Aceton bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 min scheidet sich Lithiumtosylat ab. Man rührt weitere 2 h, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt mit CH₂Cl₂ auf. Nach Filtration und Trocknung mit Na₂SO₄ wird i. Vak. konzentriert. Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ ergibt 1.2 g (97%) orangefarbenes, stechend riechendes, sehr unbeständiges Öl. – ¹H-NMR: $\delta = 2.94$ (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 4H, =CCH₂C=), 4.03 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, CH₂Br), 5.42–5.87 (m, 6H, CH=).

Umsetzung von all-cis-1,10-Dibrom-2,5,8-decatrien (6) mit Magnesium: Zu 194 mg (8 mmol) Magnesium in 5 ml absol. THF werden bei 0°C 882 mg (3 mmol) Dibromid **6** in 5 ml absol. THF zuge tropft. Nach 2stdg. Rühren bei 0°C wird auf –70°C gekühlt und

festes CO₂ in kleinen Portionen zugegeben. Nach Auftauen auf Raumtemp., Hydrolyse mit 10 ml H₂O und Extraktion mit Ether wird mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Konzentration erhält man neben farblosem gallertartigem Feststoff ca. 200 mg gelbliches Öl, von dem 100 mg mit Hilfe präparativer GC getrennt wurden und farblose Flüssigkeiten ergaben, je ca. 8–12 mg. – GC, analyt.: SE 30 120/200°C, $t_{\text{ret}} = 1.68 \text{ min}$ (**14**), 2.38 min (**11**), 2.59 min (**13**), 3.12 min (**12**).

7-Vinyl-1,4-cyclooctadien (**11**): ¹H-NMR: $\delta = 2.24$ (m, 3H, CH, CH₂), 2.40 (m, 2H, CH₂), 2.85 (m, 2H, =CCH₂C=), 4.92 (m, 2H, =CH₂), 5.42 (m, 2H, CH=), 5.70–5.87 (m, 3H, CH=). – MS: m/z (%) = 134 (18) [M⁺], 91 (100).

CAS-Registry-Nummern

1: 6089-04-9 / 2: 2219-66-1 / 3: 13002-25-0 / 4: 115482-90-1 / 5: 115482-91-2 / 6: 115482-92-3 / 11: 115482-93-4 / 12: 69140-43-8 / 13: 115482-94-5 / 14: 91-14-5

- ¹⁾ ^{1a)} M. Bruder Müller, H. Musso, *Angew. Chem.* **100** (1988) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 298. – ^{1b)} M. Bruder Müller, H. Musso, A. Wagner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2239.
- ²⁾ A. A. Kraevskii, A. B. Prokhorov, A. A. Drabkina, N. A. Petrobrathenskii, *Zh. Org. Khim.* **2** (1967) 627.
- ³⁾ A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1011.
- ⁴⁾ Unilever N. V. (D. A. van Dorp, D. v. d. Steen), D. B. P. 1.146.488, April 4, 1963 [*Chem. Abstr.* **58** (1963) 13919d].
- ⁵⁾ H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **35** (1952) 446.
- ⁶⁾ A. D. Mebane, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5227; F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 1675.
- ⁷⁾ H. Kobler, K.-H. Schuster, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1946.
- ⁸⁾ D. Seebach, *Synthesis* **1979**, 17; D. Seebach, private Mitteilung.
- ⁹⁾ K. Nützel in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 13/2a, S. 88, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- ¹⁰⁾ G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, *Liebigs Ann. Chem.* **619** (1958) 10.
- ¹¹⁾ P. W. Jolly, C. Krüger, R. Salz, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C25.
- ¹²⁾ I. M. Takakis, W. C. Agosta, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1294.

[158/88]