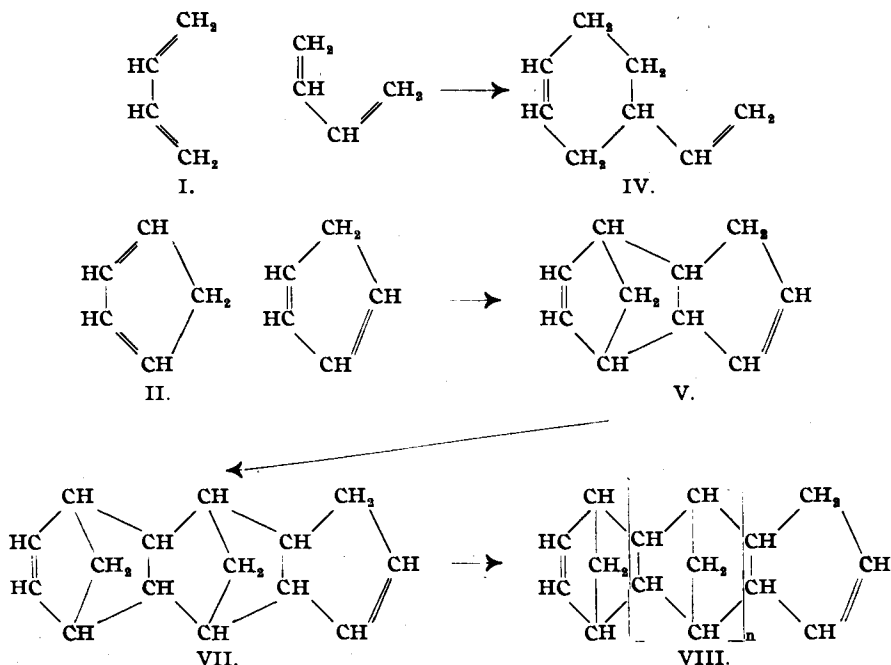


63. Kurt Alder und Hans Ferdinand Rickert: Zur Polymerisation von Kohlenwasserstoffen, VIII. Mittel.: Über ein Trimeres des Butadiens¹⁾.

[Aus d. wissenschaftl. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen.]
(Eingegangen am 3. Januar 1938.)

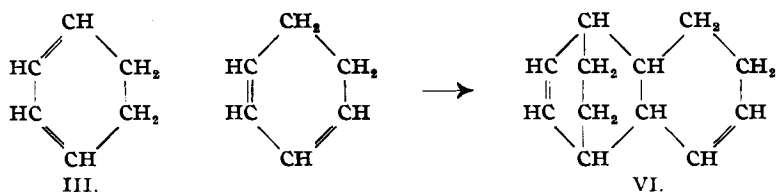
Die Polymerisation von Dien-Kohlenwasserstoffen kann in zwei grundsätzlich voneinander verschiedenen Richtungen verlaufen, von denen die erste zu hochmolekularen, kautschukartigen Polymeren führt. Dieser Prozeß vollzieht sich nach einem Kettenmechanismus und ist in höchstem Maße durch Katalysatoren in positivem oder negativem Sinne zu beeinflussen. Wird er in der Wärme ausgeführt, so verläuft daneben in merklichem Umfange eine Konkurrenzreaktion, die zu niedermolekularen, terpenartigen Dimeren führt. Sie vollzieht sich nach dem Schema der Dien-Synthese und ist durch eine außergewöhnliche Unempfindlichkeit gegen katalytische Einflüsse gekennzeichnet.

Diese zweite Gruppe von Vorgängen ist eingehend studiert worden. Aus der Fülle des vorliegenden Materials seien drei charakteristische Fälle herausgegriffen, und zwar als acyclischer Dien-Kohlenwasserstoff das Butadien (I) und als cyclische Vertreter das Cyclopentadien (II) und das Cyclohexadien (III). Alle drei dimerisieren nach dem gleichen Schema der Dien-Synthese unter Bildung der Kohlenwasserstoffe IV, V und VI, deren Konstitution exakt ermittelt werden konnte²⁾.



¹⁾ VII. Mittel. s. B. 67, 613 [1934].

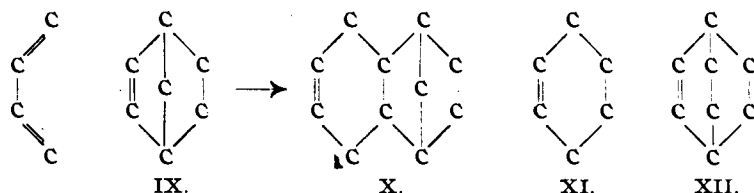
²⁾ Für das dimere Butadien F. Hofmann u. L. Tank, Ztschr. angew. Chem. 25, 1465 [1912]; für das dimere Cyclopentadien Alder u. Stein, A. 485, 223 [1931]; für das dimere Cyclohexadien dieselben, A. 496, 197 [1932].



Während die Dimerisation der drei Kohlenwasserstoffe in struktureller Hinsicht das gleiche Bild bietet, so bestehen doch, was die Geschwindigkeiten der Vorgänge angeht, ganz beträchtliche Unterschiede. Während die Dimerisation des Cyclopentadiens bereits bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit vor sich geht und nach einigen Tagen vollständig ist, erleidet weder das Butadien noch das Cyclohexadien unter den gleichen Bedingungen eine Veränderung. Vielmehr erfolgt hier die Dimerisation erst beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe auf höhere Temperaturen.

Noch eindrucksvoller als durch das Maximum der Dimerisations-Geschwindigkeit trat die Sonderstellung des Cyclopentadiens in einer anderen Hinsicht hervor, nämlich darin, daß das Dimere des Cyclopentadiens (V) ganz im Gegensatz zu den Dimeren des Butadiens (IV) und des Cyclohexadiens (VI) in der Hitze mit monomerem Cyclopentadien weiter zu reagieren vermag unter Bildung einer polymerhomologen Reihe von Cyclopentadienen, die beim Trimeren (VII) beginnt und wegen der rasch zunehmenden Schwerlöslichkeit der höheren Glieder (VIII $n = 2, 3, 4$) schon beim siebenfach Polymeren (VIII $n = 5$) abschließt.

Dieses lange Zeit unverständliche Reservat des Cyclopentadiens fand in der Entdeckung der ungewöhnlich stark ausgeprägten Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung im (gespannten) Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System (IX) eine einfache Erklärung. Sie äußert sich bei der Addition von Wasserstoff³⁾, von Phenylazid⁴⁾ an IX und findet ihren vollendetsten Ausdruck in der Fähigkeit von IX, Dien-Synthesen⁵⁾ einzugehen (X), ein Verhalten, das bislang weder beim Cyclohexen (XI) noch beim Bicyclo-[2.2.2]-octen (XII) angetroffen wurde.



Bei Versuchen, die in ganz anderem Zusammenhange ausgeführt worden sind, hatten wir Gelegenheit, die Frage, ob das Butadien auch ein Trimeres zu bilden vermag, mit größeren Materialansätzen zu prüfen. Das Ergebnis dieser Bemühungen ist die Isolierung eines Kohlenwasserstoffes von der dreifachen Molekulargröße des Butadiens (C_4H_6)₃, der sich beim Erhitzen von Butadien im Rohr bei Gegenwart von solchen Stoffen bildet, die die thermische

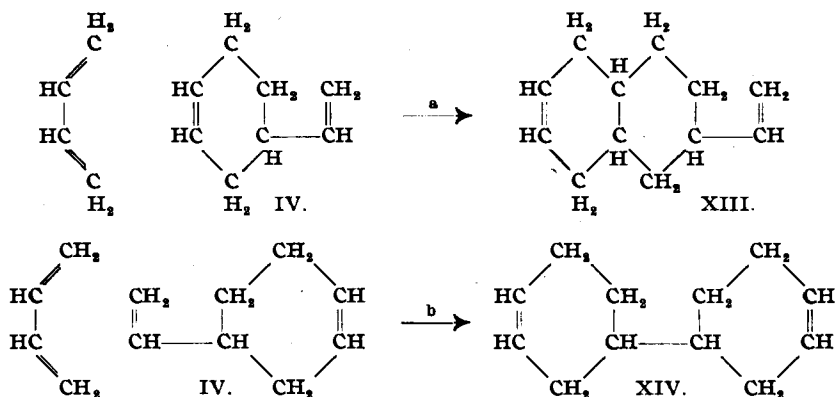
³⁾ A. 485, 225 [1931].

⁴⁾ A. 485, 211 [1931], 501, 1 [1933].

⁵⁾ A. 496, 206ff. [1932].

Kettenpolymerisation des Kohlenwasserstoffs verhindern bzw. zurückdrängen. Daß dieses Trimere bislang übersehen worden ist, dürfte seinen Grund darin haben, daß es nur in verhältnismäßig geringer Menge in dem Dimeren, dem Hauptprodukt der Reaktion, enthalten ist. Offenbar erfolgt die Dimerisation des Butadiens zum Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (IV) erheblich schneller als die Addition des dritten Butadiens an das Dimere, so daß — jedenfalls unter den bisher eingehaltenen Versuchsbedingungen, unter denen eine merkliche Rückdissoziation des Dimeren in die Komponenten noch nicht stattfindet — für die Bildung des Trimeren aus dem Dimeren nur wenig Monomeres zur Verfügung steht.

Für die Konstitution des Tributadiens kommen, unter der Voraussetzung, daß die Addition des dritten Butadiens eine Dien-Synthese des Butadiens an einer der beiden Doppelbindungen im Dimeren vorstellt, zwei Möglichkeiten (a) und (b) in Betracht:



Das erste Schema a setzt den Vorgang in Parallele zur Bildung von Tricyclopentadien aus Dicyclopentadien, nimmt also eine Dien-Synthese an der cyclischen Doppelbindung im Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (IV) an, während nach dem Schema b das dritte Butadienmolekül an der Vinyl-Doppelbindung des Dimeren angreift. Trifft die erste Annahme zu, dann ist das Tributadien ein Vinyl-oktalin (XIII), während es nach b als ein (symmetrisches) $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyl (XIV) anzusprechen wäre.

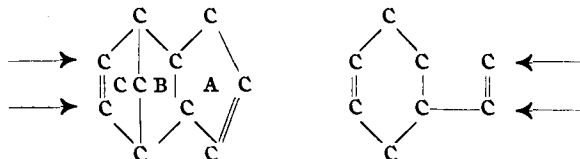
Die Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten läßt sich auf Grund der folgenden Beobachtungen fällen. Bei der katalytischen Reduktion nimmt das Tributadien glatt vier Atome Wasserstoff auf und geht dabei in einen Kohlenwasserstoff C₁₂H₂₂ über, der nach Schmelzpunkt, Aussehen und Geruch das Dodekahydro-diphenyl (XV) vorstellt. Dieses Ergebnis erfährt eine weitere Stütze durch die Dehydrierung des Tributadiens mit Brom. Dabei entsteht das 4.4'-Dibrom-diphenyl (XVI).



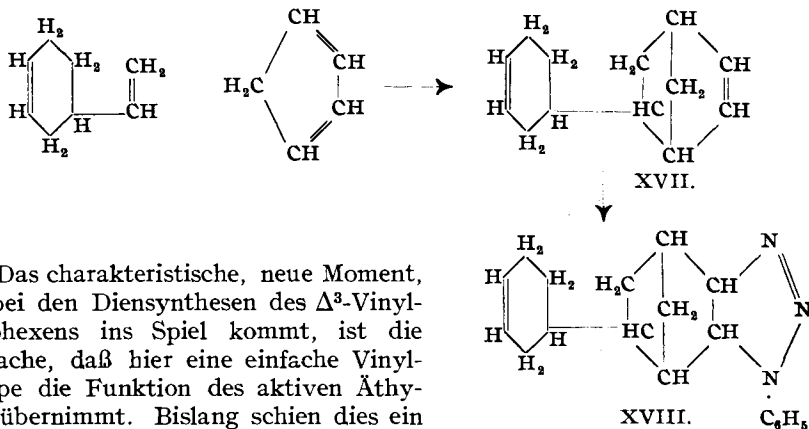
Durch diese beiden Übergänge ist die oben formulierte Alternative a oder b klar zugunsten von b entschieden. Das trimere Butadien besitzt

die Konstitution (XIV) eines $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyls. Es entsteht also offenbar durch eine Dien-Synthese der Vinyl-Gruppe des Dimeren mit einem dritten Molekül Butadien.

Dieses Ergebnis erscheint in doppelter Hinsicht bemerkenswert. Zunächst fällt der Unterschied zum Verhalten des Cyclopentadiens auf. Während dort die reaktionsfähige Doppelbindung im bicyclischen Brückensystem den Ausgangspunkt für weitere Anlagerungen vorstellt und Additionen an dem seitlichen Fünfring A noch nicht beobachtet worden sind, ist im Dimeren des Butadiens die Vinylgruppe der Ort für neue Additionen:



Aufschlußreicher als diese Tatsache allein erscheinen die Folgerungen, die sich aus diesen Beobachtungen ergeben. Die Addition des dritten Butadienmoleküls an die Vinyl-Doppelbindung des Dimeren ist offenbar nur der Sonderfall einer allgemeineren Erscheinung, denn es war anzunehmen, daß der Kohlenwasserstoff IV mit der gleichen Doppelbindung auch noch andere Dien-Synthesen einzugehen vermag. Das ist in der Tat der Fall. So konnten wir z. B. glatt ein Mol. Cyclopentadien an das Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (IV) addieren und erhielten dabei einen Kohlenwasserstoff, dem wir in Analogie zum Tributadien die Konstitution XVII eines 2.5-Endomethylen- $\Delta^{3,3'}$ -oktahydro-diphenyls zuschreiben. Wie zu erwarten, addiert er nach Art aller Bicyclo-[1.2.2]-hepten-Derivate glatt ein Molekül Phenylazid unter Bildung des Hydrotriazols XVIII:



Das charakteristische, neue Moment, das bei den Diensynthesen des Δ^3 -Vinyl-cyclohexens ins Spiel kommt, ist die Tatsache, daß hier eine einfache Vinylgruppe die Funktion des aktiven Äthylens übernimmt. Bislang schien dies ein Vorrecht solcher Olefinbindungen zu sein, die in Nachbarschaft zur C:C-Doppel (bzw. zur C:C-Dreifach) -bindung eine ungesättigte Gruppe $>C:O$, $>C:N$, $>C:C<$ und $-C_6H_5$ enthielten⁶⁾. Die einzigen Ausnahmen von dieser Regel waren die Doppelbindung im oben bereits

⁶⁾ K. Alder in Abderhalden Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 2/II₂, S. 3079.

mehrfach erwähnten Bicyclo-[1.2.2]-hepten-System (IX) sowie die dreifache Bindung im (unsubstituierten) Acetylen⁷⁾, zweier ungesättigter Kombinationen, denen das Element der Spannung gemeinsam ist. In der Vinylgruppe des dimeren Butadiens (IV) tritt uns zum ersten Male eine Äthylengruppe entgegen, die frei von besonderen konstitutiven Voraussetzungen als alkylsubstituiertes Olefin $R \cdot CH:CH_2$ einfache Diene vom Typus des Butadiens zu addieren vermag. Dieses Ergebnis ist nicht allein für die Kenntnis des Wesens der Dien-Synthese und für die theoretische Behandlung der Reaktion von Bedeutung, sondern regt praktisch dazu an, auch andere einfache Komponenten auf ihre Eignung zu Diensynthesen zu prüfen und so den Gültigkeitsbereich des Verfahrens weit über das bisher Bekannte hinaus zu erweitern.

Ein größerer Teil der durch diese Überlegung nahegelegten Kombinationen ist bereits untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden später an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Beschreibung der Versuche.

Addition von Butadien an Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (IV), $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyl (XIV).

100 g Δ^3 -Vinyl-cyclohexen werden im Autoklaven mit 150 ccm Butadien unter Zusatz von 0.5 g Acetylen-dicarbonsäure 14 Stdn. auf 170—180° erhitzt. Der Zusatz von Acetylen-dicarbonsäure drängt die Kettenpolymerisation des Butadiens stark zurück und verbessert etwas die Ausbeuten an trimerem Butadien.

Das Reaktionsprodukt wird unter Anwendung einer Destillierkolonne im Vak. fraktioniert destilliert. Dabei erhält man zunächst einen großen Vorlauf (etwa 160 g) von unverändertem bzw. neugebildetem Δ^3 -Vinyl-cyclohexen. Der Destillationsrückstand, ein zähflüssiges Öl, das eine Lösung von Wärmekautschuk in dem trimeren Butadien (XIV) vorstellt, wird in einen kleineren Kolben gespült und unter 11 mm aus einem Metallbade destilliert. In einem Intervall von 100—130° geht das trimere Butadien, das $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyl (XIV), als stark riechendes, farbloses Öl (7 g) über. Beim Versuch, die Destillation über diese Temperatur hinaus fortzusetzen, findet eine Zersetzung des Rückstandes, der im wesentlichen aus Wärmekautschuk besteht, statt.

Das $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyl wird noch einmal über Na unter gewöhnlichem Druck destilliert und siedet nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes bei 230—232°.

4.385 mg Sbst.: 14.26 mg CO_2 , 3.49 mg H_2O .

$C_{12}H_{16}$ (162). Ber. C 88.9, H 11.1. Gef. C 88.7, H 11.2.

Hydrierung zum Dodekahydro-diphenyl (XV).

Werden 3 g des eben beschriebenen Kohlenwasserstoffes in Essigesterlösung mit Pt-Oxyd als Katalysator hydriert, so wird die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff rasch aufgenommen. Das Reduktionsprodukt zeigt den in der Literatur für Dodekahydro-diphenyl (XV) angegebenen Siedepunkt von 234°. Wie dieses erstarrt es in einer Kälte-

⁷⁾ W. Dilthey u. Mitarbeiter, B.66, 1627 [1933].

mischung zu einer farblosen Krystallmasse, um bei $\sim + 2^{\circ}$ wieder zu schmelzen.

Dehydrierung mit Brom zum 4,4'-Dibrom-diphenyl (XVI).

1.1 g $\Delta^{3,3'}$ -Oktahydro-diphenyl (XIV) werden mit 4.5 g Brom im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Man nimmt das Reaktionsprodukt, eine dunkle z. Tl. krystalline Masse, in Äther auf, wäscht die Ätherlösung mit Sodalösung und trocknet sie. Der nach dem Abdampfen des Äthers alsbald erstarrende krystalline Rückstand wird unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Methanol umkrystallisiert. Die charakteristischen farblosen Krystalle zeigen den in der Literatur⁸⁾ für 4,4'-Dibrom-diphenyl angegebenen Schmelzpunkt von 163° .

4.751 mg Sbst.: 8.12 mg CO_2 , 1.25 mg H_2O . — 5.852 mg Sbst.: 5.20 mg AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2$ (312). Ber. C 46.2, H 2.6, Br 51.3. Gef. C 46.6, H 2.8, Br 51.0.

Die Verbindung zeigt im Gemisch mit einem Präparat anderer Herkunft⁸⁾ keine Depression des Schmelzpunktes.

Δ^3 -Vinyl-cyclohexen (IV) und Cyclopentadien.

2,5-Endomethylen- $\Delta^{3,3'}$ -oktahydro-diphenyl (XVII).

165 g dimeres Butadien werden mit 100 g Cyclopentadien im Autoklaven 15 Stdn. auf 180 – 190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zunächst bei gewöhnl. Druck destilliert, wobei man bis zu einer Temperatur von 130° 145 g eines Gemisches von unverändertem Δ^3 -Vinyl-cyclohexen mit etwas Dicyclopentadien erhält. Die Destillation wird nun im Vak. fortgesetzt und ergibt unter 11 mm die folgenden Fraktionen:

I. 60 – 110° 22 g, II. 110 – 118° 30 g, III. 118 – 160° 20 g.

Der Destillationsrückstand von 13 g ist fest.

Fraktion II stellt das Addukt von 1 Mol. Δ^3 -Vinyl-cyclohexen an 1 Mol. Cyclopentadien, das 2,5-Endomethylen- $\Delta^{3,3'}$ -oktahydro-diphenyl (XVII) vor. Es wird am besten durch Überführung in das krystallisierte Hydrotriazol XVIII charakterisiert.

Zu diesem Zweck läßt man eine Probe des Kohlenwasserstoffes mit etwas mehr als der für 1 Mol. ber. Menge Phenylazid 2 Tage stehen. Die abgeschiedenen farblosen Krystalle werden mit Essigester verrieben, abfiltriert und aus Essigester umkrystallisiert. Das Hydrotriazol XVIII schmilzt bei 155° .

3.767 mg Sbst.: 10.72 mg CO_2 , 2.64 mg H_2O . — 3.160, 3.310 mg Sbst.: 0.404 ccm N (25° , 758 mm), 0.428 ccm N (27° , 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (293). Ber. C 77.8, H 7.8, N 14.3.

Gef. „ 77.6, „ 7.9, „ 14.7, 14.6.

Die Fraktion III krystallisiert größtenteils durch und erweist sich durch ihren Schmelzpunkt (60°) und ihr Hydrotriazol als α -Tricyclopentadien. Der Destillationsrückstand besteht aus höheren Polymeren des Cyclopentadiens.

⁸⁾ B. 44, 1087 [1911].