

Boris G. Zupančič und Wolfgang Wucherpfennig

## Notiz über eine verbesserte Synthese von Cyclohexadien-(1.3)

Aus der Forschungsabteilung der Dr. Th. Schuchardt u. Co., München, und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 15. November 1966)

Auf der Suche nach einem einfachen Verfahren, das auch in größeren Ansätzen reines Cyclohexadien-(1.3) in hoher Ausbeute ergibt, stießen wir auf zwei Literaturhinweise, die diese Bedingungen zu erfüllen schienen. Die HBr-Abspaltung aus *trans*-1.2-Dibrom-cyclohexan (das seinerseits aus Cyclohexen leicht zugänglich ist) soll, im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Verwendung tertiärer Amine<sup>1)</sup>, mit Kaliumhydroxid in Triäthylenglykol<sup>2)</sup> mit 65% Ausbeute verlaufen. Über die Reinheit wurde nichts ausgesagt. Das zweite Verfahren<sup>3)</sup> führt das 1.2-Dibrom-cyclohexan mit Natriumäthylat in 3-Äthoxy-cyclohexen-(1) über und spaltet in zweiter Stufe Äthanol ab. Die Einfügung einer zusätzlichen Stufe wird hier durch die höhere Reinheit des Endproduktes gerechtfertigt.

Bei der Umsetzung von gaschromatographisch reinem 1.2-Dibrom-cyclohexan mit Kaliumhydroxid in Triäthylenglykol<sup>2)</sup> bei 200° erreichten wir eine Ausbeute von etwa 70%. Das so gewonnene Cyclohexadien-(1.3) war jedoch nicht einheitlich, es enthielt laut Gaschromatogramm neben einigen Prozenten Benzol 10–15% (abhängig von den Reaktionsbedingungen) eines zweiten Nebenproduktes. Diese Verunreinigung ließ sich durch Destillation nicht entfernen, das Verfahren war somit für unsere Zwecke unbrauchbar. Mit Hilfe der IR- und NMR-Spektren sowie der gaschromatographischen Retentionszeiten wurde das Nebenprodukt als Cyclohexadien-(1.4) identifiziert. Offensichtlich wird unter den energischen Reaktionsbedingungen ein Teil des Cyclohexadiens-(1.3) zum 1.4-Isomeren umgelagert, ohne daß das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird<sup>4)</sup>.

Das von Hofmann, Damm und Meisenburg angegebene Verfahren<sup>3)</sup> ließ sich in mehreren Punkten verbessern. In der ersten Stufe wird die Aufarbeitung des 3-Alkoxy-cyclohexens-(1) erleichtert, wenn man an Stelle des Äthyläthers den Methyläther darstellt und mit Methylchlorid extrahiert. In der zweiten Stufe ergibt das ursprünglich benutzte Verfahren der Äthanolabspaltung mit festem KHSO<sub>4</sub> bei 170° nur geringe Ausbeuten (ungefähr 40%), die zudem bei Vergrößerung des Ansatzes absinken. Durch Verwendung von in Triäthylenglykol gelöstem KHSO<sub>4</sub> konnten wir die Ausbeute unabhängig vom Reaktionsmaßstab auf 67% steigern. Eine Lösung von Oxalsäure in Triäthylenglykol ergab dagegen nur unbefriedigende Ausbeuten. Die weitaus besten Resultate erhielten wir bei Benutzung von Phosphorsäure in Triäthylenglykol. Dieses Reagens spaltet in glatter Reaktion und mit hoher Ausbeute Alkohol aus einem ungesättigten Äther unter Bildung des Diens ab. Im Falle des 3-Methoxy-cyclohexens-(1) erreichten wir über 80% Ausbeute an gaschromatographisch reinem Cyclohexadien-(1.3). Das Verfahren besitzt eine günstige Volumenausnutzung und läßt sich auch in größeren Ansätzen durchführen.

1) R. Willstätter und D. Hatt, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 1464 (1912).

2) Organikum, 5. Aufl., S. 226, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965.

3) F. Hofmann, P. Damm und K. Meisenburg, Mitt. Schles. Kohlenforsch.-Inst. Kaiser-Wilhelm-Ges. 2, 97 (1925), C. 1926, 2343.

4) R. B. Bates, R. H. Carnighan und C. E. Staples, J. Amer. chem. Soc. 85, 3030 (1963).

## Beschreibung der Versuche

Für die Reaktionen wurden Präparate der Firma Dr. Th. Schuchardt benutzt. Ausgangs- und Endprodukte wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit geprüft (Säule 6 ft  $\times$  0.25 in., Diisodecylphthalat auf Chromosorb W 40—65 mesh, H<sub>2</sub>, 35 psi).

*3-Methoxy-cyclohexen-(1)*: In einem 20-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer werden 1000 g Natrium in 12 l Methanol gelöst und schnell 3630 g *trans-1.2-Dibrom-cyclohexan* (15 Mol) zugetropft. Anschließend wird noch 2 Stdn. unter Rühren gekocht, danach abgekühlt und unter Kühlung mit Eiswasser unter Rühren mit 2400 ccm konz. Salzsäure neutralisiert. Nach Abtrennen des ausgeschiedenen Natriumbromids wird das Filtrat mit 3 l Wasser versetzt und 5mal mit je 2.3 l Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden 2mal mit je 3 l Wasser extrahiert und fraktioniert destilliert. Zwischen 70 und 80° destillieren 45 g des azeotropen Gemisches aus *Cyclohexadien-(1.3)* (58%) und *3-Methoxy-cyclohexen-(1)* (42%) über, bei 130° 1165 g *3-Methoxy-cyclohexen-(1)* (69%). Die Reinheit ist >98% (GC).

*Cyclohexadien-(1.3)*: In einem 6-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und einer 1000  $\times$  30 mm großen, mit Wilson-Spiralen gefüllten, isolierten Füllkörperkolonne werden unter Rühren 3000 ccm *Triäthylenglykol* und 150 ccm 85-proz. *Phosphorsäure* vorgelegt und in dünnem Strahl 1120 g (10 Mol) *3-Methoxy-cyclohexen-(1)* zugegeben. Man erhitzt im Ölbad auf 155—160° und fängt in 1.5—2 Stdn. etwa 1.5 l zwischen 71 und 76° übergehendes Destillat auf. Das Destillat wird nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf 65° in das Reaktionsgefäß zurückgegeben und unter Zusatz von weiteren 150 ccm *Phosphorsäure* erneut fraktioniert. In 2—3 Stdn. gehen bei 56—58° etwa 2.3 l des *Cyclohexadien/Wasser-Azeotrops* über. Man sättigt mit Natriumchlorid und schüttelt nach dem Abtrennen 2mal mit 1 l gesätt. Natriumchlorid-Lösung aus. Nach Trocknen über Natrium<sup>3)</sup> wird destilliert. Ausb. 654 g (82%), Reinheit >98% (GC).

[487/66]