

Hans-Dieter Scharf und Günther Zoche¹⁾

Notiz über eine ergiebige Darstellung von Cyclohexadien-(1.4)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 24. September 1968)

Alle bekannten Verfahren zur Darstellung von Cyclohexadien-(1.4) basieren auf zwei unterschiedlichen Grundreaktionen:

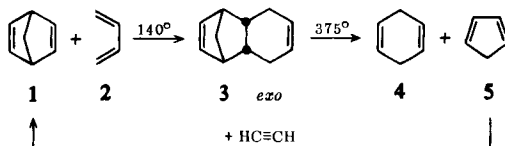
1. Abspaltung polarer Moleküle (H_2O , HBr , NR_3HOH etc.) aus 1.4-bifunktionellen Cyclohexanderivaten²⁾.

2. Methoden zur Reduktion von Benzol mit Natrium in flüssigem Ammoniak (*Birch*-Reduktion)³⁾.

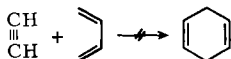
Dabei sind unter 1. meist ältere Darstellungsweisen zusammengefaßt, die neben geringen Ausbeuten uneinheitliche Produkte ergeben, während die *Birch*-Reduktion zwar gute Ausbeuten reinen Produktes liefert, aber für eine Darstellung größerer Mengen wenig geeignet ist.

Wir möchten nun über eine einfache Methode berichten, die es gestattet, größere Mengen reinen Cyclohexadiens-(1.4) kontinuierlich darzustellen.

Ausgangsprodukt ist *exo*-Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecadien-(4.9) (**3**), eine von *Alder* und Mitarbb.⁴⁾ erstmals aus Norbornadien (**1**)⁵⁾ und Butadien (**2**) durch Diensynthese hergestellte Verbindung. Durch thermische Retrodienspaltung dieses Kohlenwasserstoffs erhält man, neben geringen Mengen Benzol (3–5%), ausschließlich Cyclohexadien-(1.4) (**4**) und Cyclopentadien (**5**), die sich destillativ bequem trennen lassen.



Da das entstehende Cyclopentadien nach einem Verfahren von *Reicheneder* und *Dury*⁶⁾ mit Acetylen erneut in das Norbornadien (**1**) übergeführt werden kann, simuliert diese Reaktionsfolge die bisher fehlende direkte Diensynthese von **4** aus Butadien und Acetylen:



1) Anschrift: Dynamit Nobel AG, Werk Lülsdorf, Siegkreis.

2) *A. Bayer*, Liebigs Ann. Chem. **278**, 96 (1894); *C. Harries* und *W. Antoni*, ebenda **328**, 107 (1903); *N. D. Zelinsky* und *A. Gorsky*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2479 (1908); *N. D. Zelinsky*, *K. Dennisenko* und *M. Ewentova*, C. R. Acad. Sci. U.R.S.S. **1935**, 313, C. **1935**, II, 3765; *K. W. F. Kohlrausch* und *R. Seka*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 531 (1935).

3) *A. J. Birch*, J. chem. Soc. [London] **1944**, 430; *J. P. Wibaut* und *F. A. Haak*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 85 (1948); *A. J. Birch*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **4**, 69 (1950); *A. J. Birch* und *H. Smith*, ebenda **12**, 17 (1958); *G. W. Watt*, Chem. Reviews **46**, 317 (1950).

4) *K. Alder*, *J. Mönch* und *H. Wirtz*, Liebigs Ann. Chem. **627**, 47 (1959).

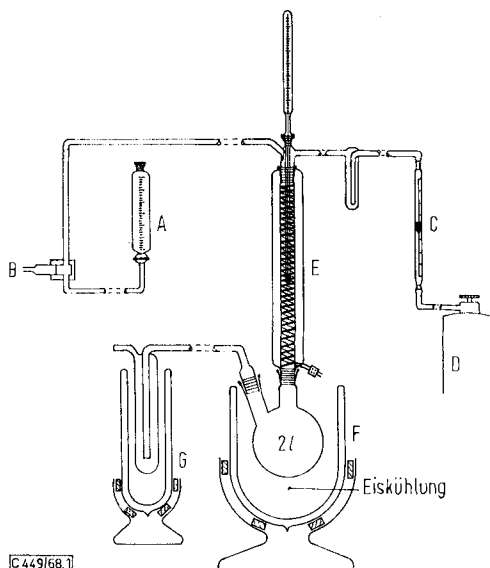
5) Bezugsquelle: N. V. Bataafse Petroleum Mij. Pernis Rotterdam.

6) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* (Erf. *F. Reicheneder* und *K. Dury*), Dtsch. Bundes-Pat. 1 097 435, 19. 1. 1961, C. A. **56**, 3376 (1962); (Ausb. an 1 95%, Konversion 46%).

Für die Gewinnung des 1.3-Isomeren aus dem Cyclohexadien-(1.4) ist besonders das Verfahren von Yamagucki und Mitarbb.⁷⁾ geeignet, das die von Bates, Carnigham und Stables⁸⁾ gefundene Tatsache ausnutzt, daß Cyclohexadien-(1.4) in Gegenwart von Basen ein Gleichgewicht mit etwa 70% 1.3-Isomerem ergibt, das auf Grund seines niedrigeren Siedepunktes kontinuierlich⁹⁾ aus dem Gleichgewicht herausdestilliert werden kann. Dabei werden vollständige Umsätze erzielt.

Beschreibung der Versuche

exo-Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undecadien-(4.9) (**3**) wird nach Alder et al.⁴⁾ in 62proz. Ausb. hergestellt. Sdp.₁₀ 71–72°, n_D^{20} 1.5141.



C 449/68.1

- A = Vorratsgefäß für Ausgangssubstanz **3**
 B = Lewa-Dosierpumpe
 C = Rotameter
 D = N₂-Bombe
 E = Reaktionsrohr mit Heizwicklung
 F = eisgekühlte Vorlage
 G = trockeneisgekühlte Vorlage

Retrodienbspaltung von 3 zu Cyclohexadien-(1.4) (4): Für die kontinuierliche Spaltung von **3** erwies sich die vorstehende Apparatur (Abbild.) als geeignet. Mit einer Dosierpumpe B wird **3** aus einem Vorratsgefäß A in das Reaktionsrohr E gepumpt, wobei die Verweilzeit der Substanz mit dem Stickstoffstrom aus der Bombe D über das Rotameter C eingestellt wird. Das Rohr ist mit Glaskugeln (\varnothing 3 mm) gefüllt. Für die angegebenen Ausbeuten haben sich folgende Bedingungen als günstig erwiesen: Reaktionsrohr 27 × 350 mm; Leervolumen zwischen den Glaskugeln 85 cm³; Temp. der Reaktionszone 370–375°; Kontaktzeit ca. 17 Sek., N₂ 35 cm³/Min.; Kohlenwasserstoff **3** 35 cm³/Stde.

⁷⁾ T. Yamagucki, T. Ono, K. Nagai, Ch. Chong Siu und T. Shirai, Chem. and Ind. **1967**, 759.

⁸⁾ R. B. Bates, R. H. Carnigham und C. E. Stables, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3030 (1963).

⁹⁾ Ein diskontinuierliches Verfahren beschreibt Du Pont Nemours Co. (Erf. N. Turnbull), Amer. Pat. 2 316 136 (1941), C. A. **37**, 5420 (1943).

In einem typischen Ansatz wurden 420 g **3** gespalten. Nach Rektifikation des Kondensats unter N_2 an einer heizbaren 2-m-Drahtschwammkolonne mit automatischer Rücklaufkontrolle (1 : 60) wurden 166 g (87%) **5**, Sdp. 40°, und 210 g (91%) **4**, Sdp. 86°, n_D^{20} 1.4731¹⁰⁾, erhalten. Die Zusammensetzung von Zwischenfraktionen wurde gaschromatographisch ermittelt¹¹⁾. Rückhaltezeiten: **5** 6 Min.; **4** 9.8 Min.; Benzol 12.2 Min.

Isomerisierung von 4 zu Cyclohexadien-(1.3): 120 g **4** wurden mit 3 g Kalium-tert.-butylat ca. 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Cyclohexadien-(1.3) über eine heizbare Drahtschwammkolonne mit einem Rücklaufverhältnis von 1:50 abdestilliert, wobei in der gleichen Tropfenfolge neues Cyclohexadien-(1.4) zugetropft wurde. Sdp. 80–81°; Ausb. 118 g (98%); n_D^{20} 1.4154 (Lit.¹⁰⁾: n_D^{20} 1.4153).

¹⁰⁾ Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 3. Erg. Werk, IV. Auflage, Bd. V, S. 311 und 313, Springer Verlag 1963.

¹¹⁾ Gerät: F. u. M. 720, Säule: 20 ft. Oxypropionitril auf Diatoport S; Temp. 90°, He als Trägergas 3 atü/50 ccm He/Min.