

Sonderdruck

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1979

Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.

jeweils Isomerengemische, Ausbeuten bezogen auf eingesetztes 1-Hexin). Diese Alkene konnten nur durch Reaktion von 1-Hexin mit *n*-Hexan entstanden sein.

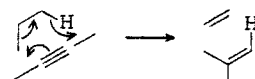
Zur Prüfung einer möglichen Verallgemeinerung dieser überraschenden Befunde setzten wir Cycloalkane mit Alkinen im gleichen Reaktor^[3] um. Wie Tabelle 1 zeigt, entstanden in jedem der untersuchten Fälle in bemerkenswert einheitlicher Reaktion als Hauptprodukte die Alkenylcycloalkane.

Aufgrund der recht drastischen Reaktionsbedingungen war ein radikalischer Reaktionsverlauf in Betracht zu ziehen, insbesondere da die Bildung von Vinylcyclohexan in Gegenwart von Radikalbildnern bekannt ist^[4,5]. Zugesezte Radikalfänger beeinflussten jedoch die Ausbeute an Hauptprodukt nicht. Diese Ergebnisse schließen unseres Erachtens eine Radikalkettenreaktion aus.

Es handelt sich offensichtlich um eine neue thermische pericyclische Reaktion, die auch nach theoretischen Überlegungen^[6] möglich sein sollte. Die Bildung der Hauptprodukte kann durch ein allgemeines Schema beschrieben werden:



Als Nebenreaktion kann auch statt eines Wasserstoffatoms eine Alkylgruppe (unter Spaltung und Neubildung einer CC- σ -Bindung) wandern. Diese Reaktion erklärt die Bildung von Octen, Nonen und Decen bei der Umsetzung von *n*-Hexan mit 1-Hexin sowie den Befund, daß Undecen nicht beobachtet wird:



Thermische pericyclische Reaktion zwischen Alkinen und Alkanen^[1]

Von Jürgen Metzger und Peter Köll^[*]

Die Ergebnisse intermolekularer En-Reaktionen^[2] im Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor („HP-HT“-Apparatur)^[3] ließen erwarten, daß bei hohen Drücken, hohen Temperaturen und schneller Abführung der Reaktionsprodukte thermische pericyclische Reaktionen realisierbar sind, die sich bisher der Beobachtung entzogen.

Zunächst setzten wir 1-Hexin in *n*-Hexan (1:10) ein, in der Hoffnung, neben der Trimerisierung des Alkins zu Benzolderivaten auch eine Dimerisierung im Sinne einer En-Reaktion beobachten zu können, die zu Allenderivaten führen sollte. Ein Hexin-Dimer konnte auch durch GC-MS-Kopplung in geringer Menge nachgewiesen werden. Überraschenderweise erhielten wir aber als Hauptprodukte Alkene (0,9% Octen, 0,9% Nonen, 1% Decen, 6% Dodecen, 2,6% Tributylbenzol;

Die neuen pericyclischen Reaktionen dürften sowohl für die Funktionalisierung (Vinylierung) als auch für die Fragmentierung (thermische nichtradikalische Crackung) von Alkanen zu Alkenen von Interesse sein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Alkine werden in überschüssigem Alkan gelöst; bei gasförmigen Alkinen sättigt man das Alkan in einem Autoklaven mit dem Alkin. Die Lösung wird durch die „HP-HT“-Apparatur^[3] gepumpt. Als Reaktor wurde eine Edelstahlkapillare (Länge 12 m, Durchmesser außen 1,6 mm, innen 0,7 mm) verwendet. Als Reaktionsbedingungen bewährten sich: $T=623-$

Tabelle 1. Reaktion von Alkanen und Alkinen (Reaktionsbedingungen: $T=673$ K, bei Nr. 1 und 2 633 K, $p=400$ bar). Die Produkte wurden durch GC-MS identifiziert und gaschromatographisch mit innerem Standard bestimmt. Die Hauptprodukte wurden destillativ (Nr. 2, 4, 5) oder präparativ-dünnschichtchromatographisch (Nr. 3) isoliert und NMR- und IR-spektroskopisch untersucht.

Nr.	Alkan	Alkin	Alkan:Alkin	Verweilzeit [min]	Hauptprodukt(e)	Ausb. [%] [a]
1	<i>n</i> -Hexan	1-Hexin	10:1	4	Dodecen-Isomere	6
2	Cyclohexan	1-Hexin	20:1	2	<i>trans</i> -1-Cyclohexyl-1-hexen <i>cis</i> -1-Cyclohexyl-1-hexen 2-Cyclohexyl-1-hexen	7.5 2.6 0.8
3	Cyclohexan [b]	Tolan	100:1	4.5	<i>E</i> - und <i>Z</i> -1-Cyclohexyl-1,2-diphenylethylen	20
4	Cyclohexan	Acetylen	0.5 bar [c]	2	Vinylcyclohexan	0.2
5	Methylcyclopentan [d]	Acetylen	1 bar [c]	4	Methyl(vinyl)cyclopentan (Isomerengemisch)	1.5

[a] Ausbeuten bezogen auf Alkin, bei Nr. 4 und 5 auf Alkan. [b] Gleiches Ergebnis bei Zusatz von 1% 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (bez. auf Cyclohexan). [c] Bei angegebenem Überdruck mit Acetylen gesättigt. [d] Gleiches Ergebnis bei Zusatz von 1% Hydrochinon (bez. auf Methylcyclopentan).

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dr. J. Metzger
Fachbereich 4 (Naturwissenschaften) der Universität
Ammerländer Heerstraße 67-99, D-2900 Oldenburg

673 K, $p=350-500$ bar, Strömungsgeschwindigkeit 1-3 ml/min.

Eingegangen am 16. November 1978 [Z 130b]

- [1] 4. Mitteilung über Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen in einer Strömungsapparatur. – 3. Mitteilung: P. Köll, E. Steinweg, U. Luckmann, J. Metzger, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [2] J. Metzger, P. Köll, *Angew. Chem.* 91, 74 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, Nr. 1 (1979).
- [3] P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* 90, 802 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 754 (1978).
- [4] N. I. Shuikin, B. L. Lebedev, V. G. Nikol'ski, *Neftekhimiya* 6, 544 (1966).
- [5] R. Srinivasan, K. H. Carlough, *Can. J. Chem.* 45, 3209 (1967).
- [6] J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* 86, 71 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 47 (1974).