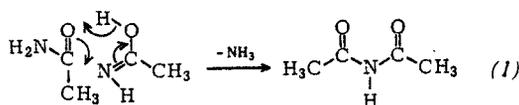


Sonderdruck

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1979

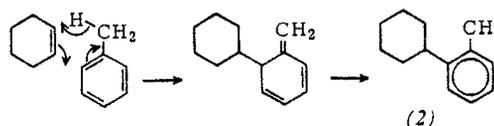
Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.



Dies veranlaßte uns, einige En-Reaktionen^[2] als ein Beispiel für die Vielfalt thermischer pericyclischer Reaktionen^[3] in der gleichen Hochdruck-Hochtemperatur-Apparatur („HP-HT“-Apparatur)^[1] zu untersuchen, die relativ problemloses Arbeiten bei Drücken bis ca. 500 bar und Temperaturen bis ca. 700 K ermöglicht und aus handelsüblicher HPLC- und GC-Ausrüstung zusammengesetzt ist. Die Apparatur bietet alle Vorteile eines Strömungsreaktors, insbesondere schnelle Abführung empfindlicher Produkte aus der Reaktionszone sowie die Möglichkeit der kurzfristigen Änderung der Reaktionsparameter bei geringstem Substanzverbrauch.

Während intramolekulare En-Reaktionen auch mit nichtaktivierten Enophilen in größerer Zahl bekannt sind^[4], erfordern intermolekulare En-Reaktionen im allgemeinen aktivierte Enophile^[2]. Kommen hohe Drücke neben den für die En-Reaktionen notwendigen hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten zur Anwendung, sollten auch intermolekulare En-Reaktionen mit nichtaktivierten Enophilen möglich sein. So lassen sich die Umsetzungen, die *Nemtsov et al.*^[5] 1938 bei hoher Temperatur und unter Druck mit dem Ziel der Polymerisation von Olefinen durchführten, als En-Reaktionen verstehen. Auch die Reaktion von Acetylen als mäßig aktivem Enophil mit Olefinen zu 1,4-Dienen bei 623 K und 170 bar – ebenfalls in einer Strömungsapparatur – demonstriert den Einfluß des Druckes^[6].

In den von uns untersuchten Beispielen (vgl. Tabelle 1) entstanden in jedem Fall in übersichtlicher Hauptreaktion die erwarteten Produkte. Selbst die Umsetzung von Toluol als „desaktivierter“ En-Komponente mit nichtaktivierten Enophilen gelingt; mit Cyclohexen bildet sich *o*-Cyclohexyltoluol (2).



Die Ausbeuten in Tabelle 1 sind nicht optimiert und dürften sich durch Erhöhung der Verweilzeiten (Einbau einer längeren Reaktionskapillare oder geringere Strömungsgeschwindigkeiten) leicht auf präparativ interessante Werte steigern lassen. Hierfür kann die Synthese von 3-Cyclohexylcyclohexen aus Cyclohexen als Beispiel gelten (siehe Arbeitsvorschrift). Diese Dimerisierung verläuft anscheinend entsprechend dem erwarteten pericyclischen Mechanismus regiospezifisch. (Bei längeren Verweilzeiten isomerisieren allerdings etwa 5 % des Primärproduktes zu 1-Cyclohexylcyclohexen.) Somit sind die beschriebenen thermischen Olefindimerisierungen und auch die Alkylierung von Toluol den katalytischen Verfahren zumindest in bezug auf die Regioselektivität überlegen.

Intermolekulare En-Reaktionen in einer Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsapparatur^[**]

Von Jürgen Metzger und Peter Köll^[*]

Beim thermischen Abbau von Chitin in überkritischem Aceton^[1] konnten wir Diacetamid (1) nachweisen, das durch Dimerisierung von Acetamid im Sinne einer En-Reaktion entstanden war.

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

[**] 2. Mitteilung über Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen in einer Strömungsapparatur. – 1. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Ausgewählte intermolekulare En-Reaktionen mit nichtaktivierten Enophilen. Reaktionsbedingungen: 673 K, 450 bar, 10 min Verweilzeit. En: Enophil = 10:1, Umsatz bezogen auf das Enophil. Charakterisierung der Produkte durch GC-MS.

En	Enophil	Reaktionsprodukt(e)	Umsatz [%]
1-Hexen	1-Hexen	Gemisch isomerer Dodecene	5
Cyclohexen	Cyclohexen	3-Cyclohexylcyclohexen	4,5
Aceton	Cyclohexen	Cyclohexylacetone	0,5
Toluol	Cyclohexen	<i>o</i> -Cyclohexyltoluol	1,2
Toluol	Tolan	1,2-Diphenyl-1-tolyl-ethylen	15

Arbeitsvorschrift

Synthese von 3-Cyclohexylcyclohexen: 20 g Cyclohexen werden mit einer Verweilzeit von ca. 50 min durch die „HP-HT“-Apparatur⁽¹⁾ bei 673 K und 460 bar mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.12 ml/min gepumpt. Als Reaktor dient eine 15 m lange Edelstahlkapillare (1.6 mm äußerer, 0.7 mm innerer Durchmesser). Nicht umgesetztes Cyclohexen (16 g) wird abdestilliert. Der Rückstand (3.4 g, 17 %) besteht weitgehend aus reinem 3-Cyclohexylcyclohexen, das durch Destillation weiter gereinigt wird; $K_p = 98^\circ\text{C}/10$ Torr, $n_D^{20} = 1.4912$ ($K_p = 224^\circ\text{C}/760$ Torr, $n_D^{20} = 1.4941$ ⁽⁷⁾). IR-, NMR- und Massenspektren beweisen die Struktur der Verbindung.

Eingegangen am 29. September 1978 [Z 130a]

- [1] P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* 90, 802 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 754 (1978).
- [2] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 597 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 566 (1969).
- [3] J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* 86, 71 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 47 (1974).
- [4] W. Oppolzer, V. Snieckus, *Angew. Chem.* 90, 506 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 476 (1978).
- [5] M. S. Nemsov, T. V. Nizovkina, E. A. Soskina, *J. Gen. Chem. (USSR)* 8, 1303, 1324 (1938); *Chem. Abstr.* 33, 4206 (1939).
- [6] N. F. Cywinski, *J. Org. Chem.* 30, 361 (1965).
- [7] W. Hüchel, R. Bross, O. Fechtig et al., *Justus Liebigs Ann. Chem.* 624, 142 (1959).