

Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen errechnet [93, 102].

Teile der beschriebenen Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der

[102] N. Flitcroft u. H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. 85, 1377 (1963); H. C. Clark, J. T. Kwon, L. W. Reeves u. E. J. Wells, Canad. J. Chem. 41, 3005 (1963); P. E. Potter, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1964, 524.

Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung gefördert. Hierfür sowie für die Überlassung wertvoller Chemikalien durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, die Farbenfabriken Bayer, die Farbwerke Hoechst, die Chemischen Werke Hüls, die Th. Goldschmidt AG und die Schering AG, Werk Bergkamen, sei auch an dieser Stelle vielmals gedankt.

Eingegangen am 22. Juni 1964 [A 402]

ZUSCHRIFTEN

Valenzisomerisierung von cis.trans-Cyclodeca-1.5-dienen

Von Dr. P. Heimbach

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

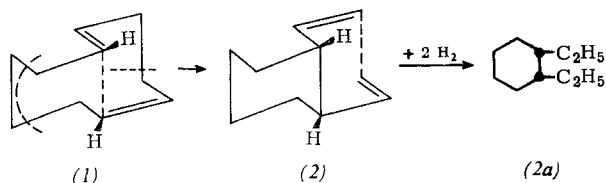
Mit neuen π -Komplex-Katalysatoren auf der Basis von Nickel läßt sich aus Butadien und Äthylen cis.trans-Cyclodeca-1.5-dien (1) in hohen Ausbeuten darstellen [1]. Die thermische Umlagerung von (1) [1] (siehe Tabelle 1) liefert stereospezifisch (>99,7%) cis-1.2-Divinylcyclohexan (2). Der oxydative Abbau [2] von (2) führt in 55-proz. Ausbeute ausschließlich zur cis-Hexahydrophthalsäure (Fp = 190–191 °C).

Tabelle 1. Umlagerung von cis.trans-Cyclodeca-1.5-dien (1).

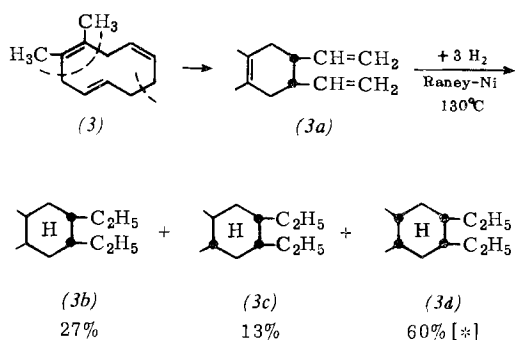
60 °C [a]		80 °C [a]		120 °C [a]		150 °C [a]	
Zeit [h]	Ausb. [%]	Zeit [h]	Ausb. [%]	Zeit [h]	Ausb. [%]	Zeit [h]	Ausb. [%]
170	3,3	3	7,3	1	12	0,25	38
		20	15,8	6,9	56	1,25	88
		170	63,3	47	99	5,25	>99

[a] Reaktionstemperatur ($\pm 2^\circ\text{C}$).

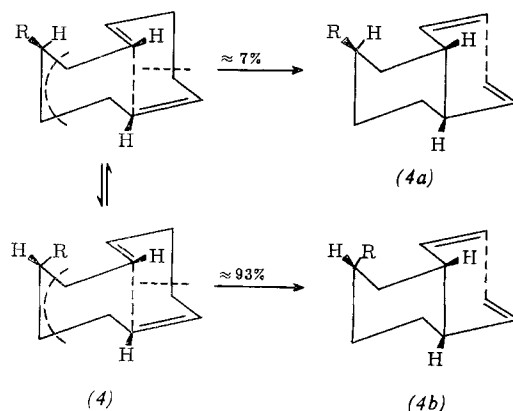
Ähnlich wie Äthylen lassen sich z. B. Acetylen, 2-Butin und Styrol mit Butadien an Katalysatoren, wie sie für die Cycloocta-1.5-dien-Synthese [1] aus Butadien verwendet werden, zu mono- oder disubstituierten cis.trans-Cyclodeca-1.5-dienen (oder cis.cis.trans-Cyclodeca-1.4.7-trienen) [3] vereinigen. Diese Zehnringverbindungen, ebenso wie (1), neigen



nicht wie cis.trans-Cycloocta-1.5-dien [2] oder cis.trans-Cyclonona-1.5-dien [4] zur thermischen Polymerisation, sondern gehen analog (1) über eine Vier-Zentren-Anordnung [5] in der Hitze in mono- bzw. disubstituierte cis-1.2-Divinyl-



cyclohexane (bzw. -cyclohexene) über, z. B. (3) in (3a) und (4) in (4a) und (4b). Unsubstituiertes (3) lagert sich in unsubstituiertes (3a) um, das zu (2a) hydriert werden kann.



Die cis-Form (4b) überwiegt vermutlich deshalb, weil sie thermodynamisch stabiler als die trans-Form (4a) ist. In untergeordnetem Maße entstehen auch trans-1.2-Divinylcyclohexane (bzw. -cyclohexene). Diese können über eine Sechs-

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (1), (2), (2a), (3a)–(3d) und (4b).

Verb.	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}
(1)	38/2	1,4958
(2)	63/20	1,4704
(2a)	92,5/50	1,4479
(3a)	92/20	1,4869
(3b,c,d) [*]	—	1,4520
(4b)	168/20	1,5368

[*] Eine gesicherte Zuordnung der Isomeren ist noch nicht möglich, jedoch spricht bisher alles für die angegebene Zuordnung.

Zentren-Anordnung aus cis.trans- oder auch über eine Vier-Zentren-Anordnung aus in geringen Mengen vorhandenen trans.trans-Cyclodeca-1.5-dienen [3] gebildet werden. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen zeigt Tabelle 2.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 815]

[1] G. Wilke u. P. Heimbach, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 105 (1963).

[2] K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 (1950).

[3] G. Wilke u. P. Heimbach, unveröffentlicht.

[4] E. Vogel, W. Grimme u. E. Dinne, Angew. Chem. 75, 1103 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 739 (1963); Umlagerung von cis.trans-Cyclonona-1.5-dien in cis-1.2-Divinylcyclopentan.

[5] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962); Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).