

Hochdruckreaktionen, IX<sup>1</sup>Isomerisierungsreaktionen  
unter hohen DruckenHigh Pressure Reactions, IX<sup>1</sup>  
Isomerizations at High Pressures

J. ROEMER-MÄHLER, D. BIENIEK und F. KORTE  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn  
und Institut für ökologische Chemie  
der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung  
mbH, München

(Z. Naturforsch. **30b**, 290 [1975]; eingegangen am 17. Oktober 1974)

High Pressure, Cyclooctatetraene, Dimerisation,  
Hexamethyldewarbenzene, Isomerization

Cyclooctatetraene dimerises at high pressure (12 Kbar, 20 °C) to the isomers **2** and **3**. At 120 °C compound **2** isomerises quantitatively to compound **3**. The conversion rate of Hexamethyldewarbenzene to Hexamethylbenzene at high pressures depends on kind of solvent, whereas the influence of temperature is small in the range between 20° and 80 °C.

Hochdruckspezifische Isomerisierungen sind nur vereinzelt beschrieben worden<sup>2</sup>. Im Rahmen unserer Arbeiten über das Reaktionsverhalten organischer Verbindungen unter hohem Druck wurden Cyclooctatetraen (**1**) und Hexamethyl-Dewar-Benzol untersucht. Bei Normaldruck und 100 °C isomerisiert Cyclooctatetraen (**1**) zu den Verbindungen **2** und **3** im Verhältnis 1:1 in ca. 25-proz. Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Cyclooctatetraen nach 68 Stunden<sup>3</sup>.

Die Hochdruckversuche wurden bei Drucken um 12 Kbar (1 Kbar = 987 atm) und Temperaturen von 20 ° bis 80 °C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde *n*-Hexan oder Benzol/DMSO verwendet.

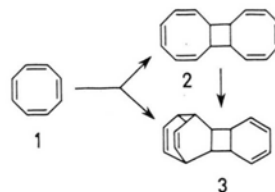
Bei allen Hochdruckversuchen wurden unabhängig von der Art des Lösungsmittels die beiden Dimeren **2** und **3** gebildet.

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. BIENIEK, Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München, 5205 St. Augustin, Postfach 1260.

<sup>1</sup> VIII. Mitteilung: W. JARRE, D. BIENIEK und F. KORTE, Tetrahedron, im Druck.

<sup>2</sup> J. ROEMER-MÄHLER, D. BIENIEK und F. KORTE, Tetrahedron Letters **47**, 4807 [1972].

<sup>3</sup> G. SCHRÖDER und W. MARTIN, Angew. Chem. **78**, 117 [1966].



Bemerkenswert ist die Dimerisierung von Cyclooctatetraen (**1**), gelöst in *n*-Hexan, bereits bei 20 °C. Das Mengenverhältnis der Dimeren **2** zu **3** betrug 1:3; die Gesamtausbeute nach 12 Stdn. ca. 30%, bezogen auf eingesetztes Cyclooctatetraen. Bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C konnte die Ausbeute auf 85% gesteigert werden. Durch Verwendung von Reaktionsgefäßen aus Polyäthylen sind katalytische Einflüsse ausgeschlossen. Die quantitative Umwandlung des Dimeren **2** in Benzol/DMSO bei 120 °C und 12 Kbar nach 14 Stdn. Reaktionszeit zum Isomeren **3** stützt den Mechanismus der Cyclooctatetraen-Dimerisation von G. SCHRÖDER<sup>4</sup>. Der eindeutige Verlauf der Isomerisierung, sowie der geringe Lösungsmiteleinfluß auf den Verlauf der Reaktion lassen die Existenz der biradikalischen Zwischenstufen sehr wahrscheinlich werden.

Hexamethyl-Dewar-Benzol hat eine Halbwertszeit von 105 Stdn. bei 120 °C. Nach 48-stündigem Erhitzen auf 100 °C beträgt der Hexamethylbenzolgehalt weniger als 1%<sup>5</sup>. Wegen seiner thermischen Stabilität eignet sich die Verbindung gut zur Untersuchung von Valenzisomerisierungen.

In verschiedenen Lösungsmitteln, in einem Temperaturbereich von 20 ° bis 80 °C bei 12 Kbar und Reaktionsdauer von 14 Stdn. wurde das Reaktionsverhalten von Hexamethyl-Dewar-Benzol untersucht. Bei allen Hochdruckversuchen zeigte sich eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Isomerisierungsgeschwindigkeit. So konnte in *n*-Hexan/Benzol bei 80 °C keine Reaktion beobachtet werden, in Chloroform dagegen entstand Hexamethylbenzol bei 45 °C in ca. 25-proz. Ausbeute. Mit steigender Polarität der Lösungsmittel und sonst gleichen Reaktionsbedingungen steigt die Isomerisierungsrate.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>4</sup> G. SCHRÖDER und J. F. M. OTH, Angew. Chem. **79**, 460 [1967].

<sup>5</sup> W. SCHÄFER und H. HELLMANN, Angew. Chem. **79**, 569 [1967].