

Günther Cöster und Emanuel Pfeil

Notiz über den Lösungsmiteleinfluß auf die Dimerisationsgeschwindigkeit des Cyclopentadiens

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 18. Juni 1968)

Die Dimerisation des Cyclopentadiens liefert bei niedrigen Temperaturen einheitlich *endo*-Dicyclopentadien^{1–3}). Nach den ersten kinetischen Messungen an diesem für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten besonders geeigneten System von *Stobbe* und *Reuss*⁴) 1912 wurde diese Reaktion in der Gasphase^{5–7}), in Lösung^{8–12}) und in der reinen Flüssigkeit^{8,10–12}) ausführlich untersucht. In beiden Aggregatzuständen verläuft die Reaktion nach 2. Ordnung mit nicht wesentlich verschiedener Geschwindigkeit. Der Einfluß verschiedener Lösungsmittel ist gering und für den Mechanismus der Diensynthese von besonderem Interesse.

Wir haben daher mit einer zuverlässigen spektrometrischen Methode die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (*RGK*) k_2 der Dimerisation des Cyclopentadiens in Abhängigkeit vom Lösungsmittel bestimmt¹³). Zum Vergleich ist eine Reihe von physikalisch-chemischen Konstanten der Lösungsmittel mit aufgeführt, siehe Tabelle.

Die Tabelle läßt erkennen, daß zwischen den genannten Größen und k_2 kein Zusammenhang besteht, wie auch *Wassermann*¹⁰) fand. Es fällt jedoch auf, daß die Umsetzung am schnellsten in Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt verläuft. Vergleicht man $\log k_2$ mit der molaren Verdampfungsenthalpie (*MVE*) der Lösungsmittel bei der Arbeitstemperatur 40°, so fallen lediglich Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan und Methanol aus der Reihe heraus. Die *MVE* gibt summarisch die Anziehung der Lösungsmittelmoleküle aufeinander wieder. Nur angenähert läßt sich daraus schließen, wie stark die Einwirkung auf den gelösten Stoff ist. Allerdings scheinen in der Mehrzahl der Fälle beide Einflüsse angenähert parallel zu verlaufen.

Es ist wahrscheinlich kaum möglich, generell den Einfluß eines Lösungsmittels auf den gelösten Stoff durch eine einzige Maßzahl festzulegen. Die gegenseitige Wechselwirkung beider im Nahbereich der Moleküle wird durch die Struktur der einander zugekehrten Molekülteile bedingt. Diese spezifischen Wechselwirkungen können nicht exakt beschrieben werden, doch scheint die *MVE* hier verwendbar zur Abschätzung des Lösungsmiteleinflusses.

- 1) *H. E. Roscoe*, Liebigs Ann. Chem. **232**, 348 (1886).
- 2) *G. Kraemer* und *A. Spilker*, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 553 (1896).
- 3) *K. Alder* und *G. Stein*, Z. angew. Chem. **37**, 837 (1934).
- 4) *H. Stobbe* und *E. Reuss*, Liebigs Ann. Chem. **391**, 151 (1912).
- 5) *G. B. Kistiakowsky* und *W. H. Mears*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1060 (1936).
- 6) *G. R. Schultze*, Öl, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 113 (1938).
- 7) *G. A. Benford* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. [London] **1939**, 362, 367, 371.
- 8) *G. A. Benford*, *H. Kaufmann*, *B. S. Khambate* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. [London] **1939**, 381.
- 9) *H. Kaufmann* und *A. Wassermann*, J. chem. Soc. [London] **1939**, 871.
- 10) *A. Wassermann*, Mh. Chemie **83**, 543 (1952).
- 11) *H. Schmidt*, *F. Kubassa* und *R. Herdy*, Mh. Chemie **79**, 430 (1948).
- 12) *N. I. Schuikin* und *T. I. Naryschkina*, J. phys. Chem. (russisch) **31**, 493 (1957), C. A. **51**, 17781 i (1957).
- 13) *S. W. Benson*, The foundations of Chemical Kinetics, S. 17, Mac Graw Hill Book Co, New York, Toronto, London 1960.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dimerisation von
Cyclopentadien bei 40° in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich zu
physik.-chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel

Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^5$ $l \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	Sdp. °K	MVE_{40°	Ober- flächen- spannung ¹⁴⁾	DK	Löslich- keits- para- meter ¹⁵⁾	$E_T^{16)}$ kcal/ Mol	$Z^{17)}$ kcal/ Mol	μ
n-Butanol	0.54 ± 0.02	390°	48.7	24.7	17.7	10.7	50.2	77.7	1.72
tert.-Butylalkohol	0.51 ± 0.02	356°	42.6	—	12.2	10.5	43.9	71.3	1.68
Chlorbenzol	0.48 ± 0.02	405°	40.6	33.6	5.6	9.5	37.5	58.0 ^{a)}	1.69
n-Propanol	0.47 ± 0.02	371°	45.1	23.8	19.7	12.0	50.7	78.3	1.66
Äthanol	0.46 ± 0.02	352°	41.0	22.3	24.3	12.9	51.9	79.6	1.70
Toluol	0.40 ± 0.03	383°	36.8	28.4	2.4	8.91	33.9	—	0.37
Benzol	0.39 ± 0.03	353°	33.0	28.9	2.3	9.15	34.5	—	0.08
CCl ₄	0.38 ± 0.02	350°	31.9	26.9	2.2	8.58	32.5	—	—
Petroläther (30–50°)	0.34 ± 0.03	313°	27.5	—	—	—	—	—	0.00
Chloroform	0.31 ± 0.02	344°	30.5	27.1	4.7	9.24	39.1	63.2	1.10
Methanol	0.31 ± 0.02	338°	38.5	22.6	32.7	14.4	55.5	83.6	1.68
Dioxan	0.29 ± 0.03	374°	35.8	35.4	2.2	9.73	36.0	—	0.00
Methylenchlorid	0.26 ± 0.02	314°	28.0	28.0	8.9	9.88	41.1	64.2	1.57
Tetrahydrofuran	0.25 ± 0.02	339°	32.5 ^{b)}	—	7.4	9.32	37.4	—	—
Diäthyläther	0.25 ± 0.02	308°	26.2	16.9	4.3	7.74	34.6	—	1.15
Aceton	0.21 ± 0.02	329°	31.0	23.7	20.5	9.66	42.2	65.7	2.80

a) C. Walling und R. J. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3368 (1964).

b) s. Versuchsteil.

Beschreibung der Versuche

Die Werte der molaren Verdampfungsenthalpie (MVE) und die davon abgeleiteten *Trouton*-schen Konstanten entnahmen wir l. c. ¹⁸⁾ und ¹⁹⁾. Der in der Tabelle mit ^{b)} bezeichnete Wert wurde nach *Klages* und *Möhler* ²⁰⁾ berechnet.

Cyclopentadien reinigten wir nach *Stobbe* und *Reuss* ⁴⁾, nur die zwischen 40.0 und 40.8° übergende Fraktion wurde verwendet. d_4^{20} 0.8032 (Lit. ²¹⁾: 0.8035). Da das Dicyclopentadien bei 240 m μ praktisch keine Absorption besitzt, konnte der Gehalt verdünnter Lösungen von Cyclopentadien durch Messung der Extinktion bei dieser Wellenlänge bestimmt werden (Spektrometer Zeiss-Opton M 4 Q). Bis zu $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen ist mit Sicherheit in Methanol bzw. Petroläther das Lambert-Beersche Gesetz gültig. Molare Extinktion unter unseren Versuchsbedingungen = $3140 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Petroläther) ²²⁾, $3390 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (n-Hexan). Unseren Berechnungen ist der von uns ermittelte Wert zugrunde gelegt. Sofern das bei den Versuchen benutzte Lösungsmittel bei 240 m μ Eigenabsorption besaß, wurde deren Anteil gesondert ermittelt und von dem gemessenen Extinktionswert abgezogen.

¹⁴⁾ F. Kohrausch, Prakt. Physik, Bd. 2, S. 639, 20. Aufl., Stuttgart 1956.

¹⁵⁾ H. F. Herbrandson und F. R. Neufeld, J. org. Chemistry **31**, 1140 (1966).

¹⁶⁾ C. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965).

¹⁷⁾ E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3257 (1958).

¹⁸⁾ J. B. O'Hara und R. W. Fahien, Complete Data for Table I of Article entitled „Latent Heats of Vaporisation of 88 Organic Compounds from 1 mm to the Critical Pressure“. Verlag ADI Auxiliary Publications Projekt, Photoduplication Service, Library of Congress, Washington 25 D. C., USA.

¹⁹⁾ J. D'Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. II, S. 1055 ff., Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964.

²⁰⁾ F. Klages und K. Möhler, Ber. dtsh. chem. Ges. **81**, 411 (1948).

²¹⁾ E. G. Foehr und G. Fenske, Ind. Engng. Chem. **41**, 1956 (1949).

²²⁾ G. Scheibe, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1321 (1926).

Lösungsmittel: Aceton, CH_2Cl_2 , Äther, CHCl_3 , Äthanol und Methanol waren spektralreine, Petroläther und CCl_4 analysenreine Handelsprodukte. Alle übrigen Lösungsmittel reinigten wir nach l. c.²³⁾.

Arbeitsweise: Frisch dest. *Cyclopentadien* wurde auf die gewünschte Konzentration, zumeist $0.609 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ verdünnt. Die Lösungen wurden dann sofort mit Eis gekühlt und auf 4-ccm-Ampullen (10–12 Proben) verteilt. Nach dem Zerschmelzen brachten wir die Proben im vorgeheizten Thermostaten auf 40° . Die beim Erwärmen auf die Arbeitstemperatur eintretende Volumenänderung wurde bei der Berechnung der Konzentrationsverhältnisse in den Ansätzen berücksichtigt. Die Aufheizzeit (5–10 Min.) war gegenüber der Versuchsdauer (1–4 Wochen) klein. In bestimmten Intervallen wurden Ampullen geöffnet und der Inhalt je nach Umsetzungsgrad auf das 1250- oder 2500fache mit reinem Petroläther verdünnt. Dadurch bremsen wir die Reaktionen ab und brachten gleichzeitig die Extinktion in den Meßbereich des Gerätes M 4 Q. Am Ende jeder Versuchsreihe wurde das gebildete *Dicyclopentadien* isoliert und durch Kontrolle des IR-Spektrums sichergestellt, daß nur die *endo*-Form entstanden war.

²³⁾ Methoden der Organ. Chemie, Bd. 1/2, S. 765 ff., (Houben-Weyl), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.