

LÖSUNGSMITTELEINFLUSS BEI DER DIMERISIERUNG DES BUTADIENS
UND BEI DER REAKTION VON BUTADIEN MIT CYCLOPENTADIEN

Kiyoshi NAKAGAWA, Yasutaka ISHII, und Masaya OGAWA
Abteilung für Angewandte Chemie, Technische Fakultät
der Universität Kansai,
Senriyama, Suita-shi, Osaka 564

Der Lösungsmiteleinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Dimerisierung des Butadiens und der Reaktion von Butadien mit Cyclopentadien wurde untersucht. Der unerwartete negative Einfluss der Lösungsmittelpolarität spricht dafür, dass es bei den von uns untersuchten Diels-Alder-Reaktionen in polaren Lösungsmitteln einer Entsolvatationsenergie bedarf.

Die geringe positive Lösungsmittelabhängigkeit ist ein allgemeingültiges Charakteristikum für Diels-Alder-Reaktionen.¹⁾ In dem vorliegenden Bericht soll darüber berichtet werden, dass polare Lösungsmittel die Diels-Alder-Reaktion verlangsamen können.

Die thermische Dimerisierung des Butadiens zum 4-Vinyl-cyclohexen(1) wurde von vielen Autoren untersucht.²⁾ Der Lösungsmiteleinfluss bei dieser Reaktion ist bislang jedoch noch nicht beschrieben worden. Erhitzt man Butadien auf niedrige Temperaturen, so bilden sich 1 und ein wenig 1,5-Cyclooctadien(2).³⁾ (Vgl. Tabelle 1).⁴⁾

Man erhält bei der Reaktion von Butadien mit Cyclopentadien ein Gemisch aus 1, Dicyclopentadien(3), 5-Vinyl-2-norbornen(4) und 3a,4,7,7a-Tetrahydroinden(5). Tabelle 2 zeigt den Lösungsmiteleinfluss bei der Reaktion von Butadien und Cyclopentadien.^{4,5)}

Tabelle 1 und 2 zeigen, dass die von uns untersuchten Diels-Alder-Reaktionen durch polare Lösungsmittel verlangsamt werden. In der Regel ist die Ursache für die Reaktionsbeschleunigung oder -verzögerung die unterschiedliche Stabilisierung von Anfangsverbindungen und aktivierten Komplexen durch Solvataion.⁶⁾ Da sowohl die Reaktionspartner als auch der aktivierte Komplex solvatisiert sein werden, wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der jeweiligen Differenz der beiden freien Solvatationsenthalpien bestimmt.⁷⁾

Tabelle 1. Lösungsmittleinfluss bei der thermischen Dimerisierung des Butadiens(135°; 4 Stdn.)

	Zusammensetzung der Dimeren (%)		Ausbeuten (%)		Relative Reaktivität
	<u>1</u> a)	<u>2</u> b)	Dimeren	Butadien ^{c)}	
Methanol	97.1	2.9	0.3	96.5	1
Acetonitril	96.9	3.1	0.4	96.0	1.3
Benzol	97.0	3.0	6.1	90.0	20.3
n-Hexan	97.7	2.3	5.0	91.3	16.7

Tabelle 2. Lösungsmittleinfluss bei der Reaktion von Butadien und Cyclopentadien(160°; 4 Stdn.)

	Zusammensetzung der 1:1-Addukte (%)						Ausbeuten (%)			Relative Reaktivität
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u> d)	<u>4</u> e)	<u>5</u> f)	1:1-Addukte	Butadien und Cyclopentadien			
							Polymereff ^{c)}	Butadien und Cyclopentadien		
Methanol	0.0	0.0	93.4	1.3	5.3	3.1	1.0	93.1	1	
Acetonitril	0.0	0.0	89.5	2.7	7.8	4.3	1.6	91.0	1.4	
Benzol	4.9	0.0	33.6	45.4	16.1	47.1	9.6	41.0	13.8	
n-Hexan	2.6	0.0	61.6	29.1	6.7	44.6	6.6	46.2	12.5	

- a) $^1\text{H-NMR}$: 5.66(M, 2H, H-1 und -2), 5.02(M, 2H, H-8 und -8'), 2.03(M, 4H, H-3, -3', -6 und -6'); $^{13}\text{C-NMR}$: 126.8(C-1), 126.0(C-2), 31.1(C-3), 37.7(C-4), 28.5(C-5), 24.9(C-6), 143.7(C-7), 112.3(C-8); MS:m/e 108(M^+), 54(Basis-Peak).
- b) $^1\text{H-NMR}$: 5.46(M, 4H, H-1, -2, -5 und -6), 2.32(M, 8H, H-3, -3', -4, -4', -7, -7', -8 und -8'); $^{13}\text{C-NMR}$: 128.5(C-1, -2, -5 und -6), 28.2(C-3, -4, -7 und -8); MS:m/e 108(M^+), 67(Basis-Peak).
- c) Da Butadien und Cyclopentadien sehr flüchtig sind, sind ihre völligen Zurücknahmen schwer.
- d) $^1\text{H-NMR}$: 5.93(M, 2H, H-5 und -6), 5.43(M, 2H, H-2 und -3); $^{13}\text{C-NMR}$: 135.6(C-3), 132.2(C-6), 132.1(C-2), 131.9(C-5), 54.8(C-3a), 50.3(C-8), 46.3(C-7), 45.3(C-4), 41.3(C-7a), 34.7(C-1); MS:m/e 132(M^+), 66(Basis-Peak).
- e) $^1\text{H-NMR}$: 6.00(M, 2H, H-2 und -3), 2.83(M, 2H, H-1 und -4), 1.36(M, 2H, H-7 und -7'); $^{13}\text{C-NMR}$: vgl. Lit.8; MS:m/e 120(M^+), 66(Basis-Peak).
- f) $^1\text{H-NMR}$: 5.82(M, 2H, H-5 und -6), 5.60(M, 2H, H-2 und -3); $^{13}\text{C-NMR}$: vgl. Lit.8; MS: 120(M^+), 66(Basis-Peak).
- g) Man geht wohl kaum fehl, anzunehmen, dass die Polymeren in diesen Reaktionsbedingungen einige weitgehende Diels-Alder-Produkte (z.B. Produkte von 1:1-Addukten und Butadien oder Cyclopentadien⁹⁾) sind.

Die Solvataion des Grundzustandes verzögert die Reaktion, während die bedingte bessere Solvataion des aktivierten Komplexes die Reaktion beschleunigt. Daraus lässt sich folgern, dass es bei den von uns untersuchten Diels-Alder-Reaktionen in polaren Lösungsmitteln einer Entsolvationsenergie von Grundzustand bedarf. Durch eine solche Entsolvationsenergie wird eine Reaktion ebenso verlangsamt wie durch eine hohe Aktivierungsenergie.

Literatur und Fussnote

- 1) J.Sauer, *Angew.Chem.*, 79, 76(1967).
- 2) z.B. W.E.Doering, M.F.Neumann, D.Hasselmann, und R.L.Kaye, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 3833(1972), und vgl. die angeführten Literaturen dort.

- 3) 26g (ca. 40ml) Butadien in 500ml Lösungsmittel erhitzt man unter Zusatz von ein wenig Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor im 1000ml Autoklaven 4 Stdn. auf 135°C unter N₂.
- 4) Die Bestimmung des Mengenverhältnisses der Addukte kann jeweils gaschromatographisch vorgenommen werden (Shimazu-Gerät GC-3AF mit FID; PEG 6000 10wt%, 3mmϕ × 3m). Präparative gaschromatographische Trennung liefert die reinen Addukte (JEOL-Gerät JGC-750; Silikon DC-550 20wt%, 10mmϕ × 3m).
Die Zuordnung der Strukturen der Addukte beruht auf einer detaillierten Analyse ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem JEOL-Gerät JPS-100 (¹H:100MHz; ¹³C:FT, 25.15MHz) in CDCl₃ (δ-Wert in ppm, TMS als innerer Standard).
- 5) Äquimolare Mengen (0.25Mol) Butadien und frisch destilliertes Cyclopentadien in 500ml Lösungsmittel erhitzte man im 1000ml Autoklaven 4 Stdn. auf 160°C unter Zusatz von ein wenig Hydrochinon unter N₂.
- 6) Die Solvatation der Endprodukte hat keinen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
- 7) C.Reichardt, *Angew.Chem.*, 77, 30 (1965).
- 8) S.Iwase, M.Nakata, S.Hamanaka, und M.Ogawa, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 49, 2017 (1976).
- 9) S.Tuchida und M.Ogawa, *J.Japan Petrol.Inst.*, 15, 193 (1972); S.Tuchida, S.Hamanaka, und M.Ogawa, *ibid.*, 15, 189 (1972); S.Tuchida, T.Sasaki, und M.Ogawa, *ibid.*, 15, 294 (1972); S.Tuchida, T.Maeda, und M.Ogawa, *ibid.*, 15, 681 (1972).

(Eingegangen am 20. Oktober, 1976)