

Beiträge zur analytischen Chemie der Plaste, XLII

Über einige Besonderheiten der Oxiranringöffnung

Von H. JAHN, H. RAUBACH, G. RODEKIRCH und W. TEIGE

Mit 12 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch kinetische Untersuchungen der Oxiranringöffnung mit Hilfe von Modellsubstanzen wird gefunden, daß die sterische Behinderung der Epoxidgruppe am Bicycloheptanring von Dicyclopentadien-dioxid bei der Reaktion mit Halogenwasserstoff in Dioxan nicht auf die Endomethylengruppe, sondern auf das während der Reaktion primär gebildete Halogenhydrin am Cyclopentanring zurückzuführen ist.

Der starke Unterschied in der Reaktivität von HCl und HBr bei der Oxiranringöffnung von Dicyclopentadiendioxid in wasserfreiem bzw. wasserhaltigem Dioxan findet seine Erklärung in unterschiedlicher Protonenkonzentration des Reaktionsmediums. H_0 -Messungen mit verschiedenen Indikatoren liefern für HBr-Dioxan-Lösungen stets niedrigere H_0 -Werte als für entsprechende HCl-Dioxan-Lösungen.

Wie bereits früher¹⁾ von uns mitgeteilt worden ist, versagt beim endo-Dicyclopentadien-dioxid (endo-DPDO) die gebräuchliche Methode der Epoxidbestimmung mit HCl-Dioxan-Lösung. Die gefundenen Epoxidwerte entsprechen nur einer Epoxidgruppe und zeigen an, daß im endo-DPDO die beiden Oxiranringe in ihrer Reaktivität nicht gleichwertig sind.

Die sterisch profilierte Struktur des endo-DPDO-Moleküls (Abb. 1) läßt von vornherein ein unterschiedliches Verhalten der beiden Oxiranringe erwarten. Für die mangelnde Reaktivität des einen Oxiranringes wurde von uns zunächst eine sterische Behinderung durch die endo-Methylenbrücke angenommen, womit gleichzeitig dem Oxiranring im Cyclopentan-System die höhere Reaktivität zugeschrieben wurde.

Orientierende Versuche mit den Modellsubstanzen DPMO-I und DPMO-II (Abb. 2) zeigten aber, daß zwar ein gewisser Einfluß der endo-Methylenbrücke vorhanden ist, sich aber nicht entscheidend auf die HCl-Addition an den Oxiranringen des Bicycloheptansystems im DPDO auswirkt.

¹⁾ H. JAHN, H. RAUBACH, G. RODEKIRCH u. W. TEIGE, *Plaste und Kautschuk* **11** (H. 3), 141 (1964).

Erhärtet wurde dieser Befund durch die Feststellung, daß von HBr in wasserfreiem Dioxan beide Oxiranringe genügend schnell geöffnet werden. Diese Beobachtung ließ sich für eine quantitative Epoxidbestimmung von DPDO ausnutzen.

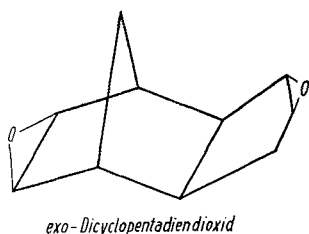
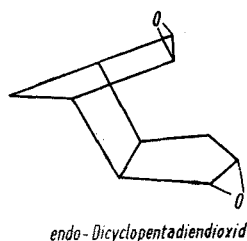


Abb. 1. Strukturisomere des Dicyclopentadiendioxids

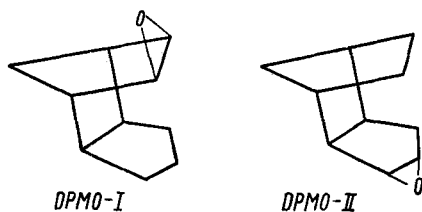


Abb. 2. Struktur der isomeren Monoxide des Dicyclopentadiens: DPMO-I 2,5-Endomethylen-3,4-epoxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan: DPMO-II 2,5-Endomethylen-7,8-epoxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan

Damit war gleichzeitig der Hinweis gegeben, daß die Ursache für das besondere Verhalten von DPDO gegenüber HCl nicht allein in seiner Struktur, sondern auch in der Natur der Halogenwasserstoffe beziehungsweise des Reaktionsmediums zu suchen ist. Offen mußte zunächst bleiben, ob die größere Reaktivität von HBr im Vergleich mit HCl der größeren Nucleophilie des Bromidions oder einer stärkeren Dissoziation und damit einem erhöhten Protonenangebot durch das Reaktionsmedium zuzuschreiben war.

Vorliegende Arbeit unternimmt den Versuch, die den Mechanismus der Oxiranringöffnung im DPDO durch Halogenwasserstoff bestimmenden Faktoren abzuschätzen. Zu diesem Zweck werden die Kinetik der Oxiranringöffnung in DPDO und geeigneten Modellschubstanzen sowie die H_0 -Funktion des Reaktionsmediums ermittelt.

Wie Abb. 3 zeigt, verläuft die Umsetzung von DPDO mit HBr in wasserfreiem Dioxan in zwei Stufen. Es war nun interessant, zu prüfen, inwieweit das Reaktionsprodukt der ersten Stufe den Ablauf der zweiten behindert. Zu diesem Zweck wurde das Monobromhydrin des DPDO, also 2,5-Endo-

methylen-2,4-epoxy-7-brom-8-hydroxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (Abb. 4, Verbindung I), dargestellt und in die Untersuchung einbezogen. Bei der Umsetzung mit HBr in wasserfreiem Dioxan zeigt sich ganz deutlich (Abb. 5), daß hier die Oxiranringöffnung mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt wie

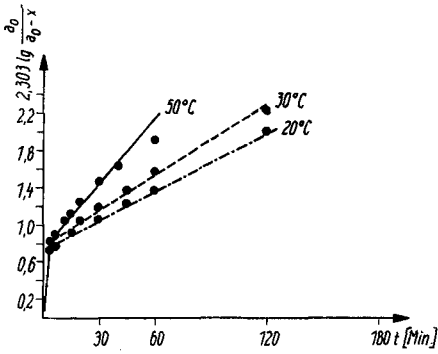


Abb. 3. Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung in DPDO durch 0,04-m wasserfreie HBr-Dioxan-Lösung bei 20, 30 und 50 °C

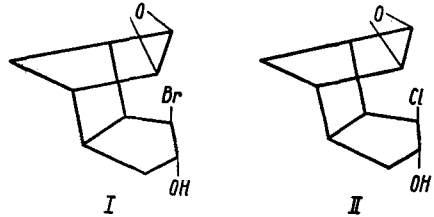


Abb. 4. Struktur der Monohalogenhydrine des Dicyclopentadiendioxid: I 2,5-Endomethylen-3,4-epoxy-7-brom-8-hydroxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (Bromhydrin); II 2,5-Endomethylen-3,4-epoxy-7-chlor-8-hydroxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (Chlorhydrin)

bei der 2. Stufe des DPDO. Damit ist also erwiesen, daß die sterische Behinderung bei der Oxiranringöffnung der zweiten Epoxidgruppe im DPDO durch Halogenwasserstoff auf das während der Reaktion am Cyclopentansystem gebildete Halogenhydrin zurückzuführen ist.

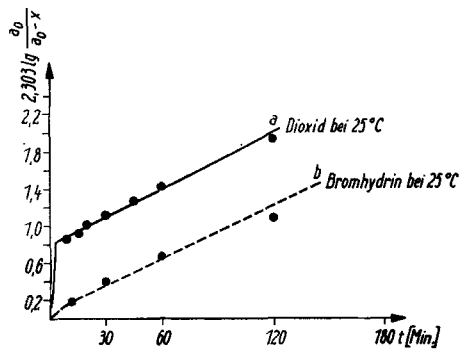


Abb. 5. Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung durch 0,04-m HBr-Dioxan-Lösung a) Oxiranring im Bicycloheptansystem (2. Stufe), b) DPDO-Bromhydrin

Da bei der Darstellung von DPDO durch Epoxydation von Dicyclopentadien mit Peressigsäure der Epoxidsauerstoff von der sterisch begünstigten Seite an die C=C-Doppelbindung übertragen wird, sollte man für das Brom-

atom im Bromhydrin die in Abb. 4 gezeigte Stellung erwarten. Beim Angriff auf den zweiten Oxiranring müßte demnach ein Bromidion an diesem Bromatom vorbeistreichen. Bei Richtigkeit dieser Vorstellung sollte das entsprechende Chlorhydrin (Abb. 4, Verb. II) diesen Angriff weniger behindern und im *exo*-DPDO (Abb. 1) sollte die sterische Behinderung durch das Halogenhydrin gänzlich entfallen. Die Kinetik der Oxiranringöffnung durch HBr in wasserfreiem Dioxan zeigt für die Halogenhydrine (Abb. 6) und die isomeren Dicyclopentadiendioxide (Abb. 7) tatsächlich diese erwartete Relation. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, daß *exo*-DPDO auch mit HCl quantitativ zum Dichlorhydrin umgesetzt werden kann, wobei die Umsetzung in wasserhaltigem Dioxan schneller als in wasserfreiem verläuft.

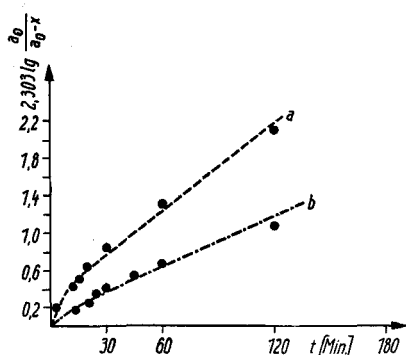


Abb. 6. Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung durch wasserfreie 0,04-m HBr-Dioxan-Lösung; a) DPDO-Bromhydrin, b) DPDO-Chlorhydrin

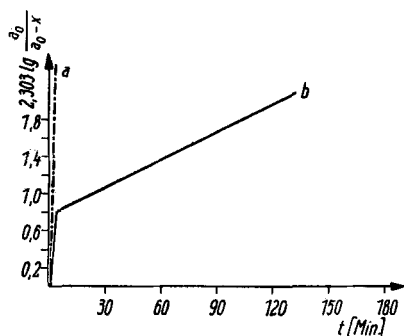


Abb. 7. Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung in den isomeren Dicyclopentadiendioxiden durch wasserfreie 0,04-m HBr-Dioxan-Lösung; a) *exo*-DPDO, b) *endo*-DPDO

Unklar blieb zunächst noch, warum in wasserfreiem Dioxan HBr erheblich schneller als HCl den zweiten Oxiranring im DPDO öffnet. Vom Standpunkt der sterischen Hinderung wäre eher das Gegenteil zu erwarten. Ebensovienig läßt sich mit sterischer Hinderung deuten, daß durch geringen Wasserzusatz (1,86 und 3,67 Mol-% Wasser) zu einer wasserfreien HBr-Dioxan-Lösung die Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung der 2. Stufe von DPDO abnimmt (Abb. 8), während im Falle einer HCl-Dioxan-Lösung (4,28 Mol-% Wasser) eine Beschleunigung der 1. Stufe beobachtet wird (Abb. 9).

Allerdings deuteten diese Ergebnisse darauf hin, daß die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Halogenwasserstoffe in Dioxan weniger in der unterschiedlichen Nucleophilie der Halogenidionen als vielmehr in unterschiedlichen Protonenkonzentrationen zu suchen sei. Bekanntlich kann bei säurekatalysierten Reaktionen in organischen Lösungsmitteln

Wasser als Base wirken und durch Verminderung der Protonenkonzentration zu einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit führen²⁾).

Zur Klärung dieser Frage wurde von uns die H_0 -Funktion von Lösungen der beiden Halogenwasserstoffe in wasserfreiem sowie in wasserhaltigem Dioxan ermittelt. Wegen der Indikatorabhängigkeit der H_0 -Funktion in

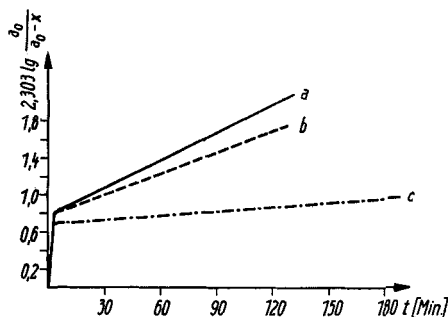


Abb. 8. Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung bei DPDO in Abhängigkeit vom Wassergehalt

- a) 0,04-m HBr-Dioxan-Lösung wasserfrei
 b) 0,04-m HBr-Dioxan-Lösung + 1,86 Mol% Wasser
 c) 0,04-m HBr-Dioxan-Lösung + 3,67 Mol% Wasser

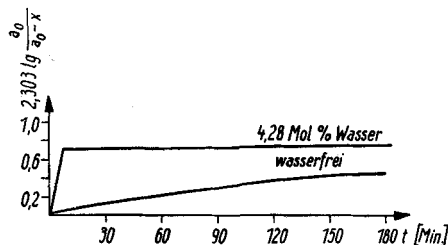


Abb. 9. Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung bei DPDO in Abhängigkeit vom Wassergehalt (0,04-m HCl-Dioxan-Lösung)

Lösungsmitteln niedriger DK (Dioxan 2,2) wurden mehrere Indikatoren verwendet³⁾. Bei aller Problematik, die der Messung von H_0 -Funktionen in Lösungsmitteln niedriger DK innewohnt, zeigt ein Vergleich der H_0 -Werte der 0,04-n Halogenwasserstoff-Dioxan-Lösungen eindeutige Unterschiede (Tab. 1).

Tabelle 1

H_0 -Werte von 0,04-n Halogenwasserstoff-Dioxan-Lösungen

Indikator	HCl-Dioxan	HBr-Dioxan
p-Aminoazobenzol	+ 2,9	+ 1,5
p-Nitranilin	+ 2,4	+ 0,7
Diphenylamin	+ 1,8	- 0,1

²⁾ G. BURTZLAFF, Dissert. Leuna-Merseburg 1964.

³⁾ J. ROČEK, Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 1 (1957); R. G. BATES u. G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta **38**, 699 (1955).

Für alle verwendeten Indikatoren liegen die H_0 -Werte der HCl-Dioxan-Lösung um 1,4 bis 1,9 Einheiten höher als die der entsprechenden HBr-Dioxan-Lösung. Das bedeutet, daß die HBr-Dioxan-Lösung eine um etwa 1,5 Zehnerpotenzen höhere Protonenkonzentration gegenüber der HCl-Dioxan-Lösung aufweist.

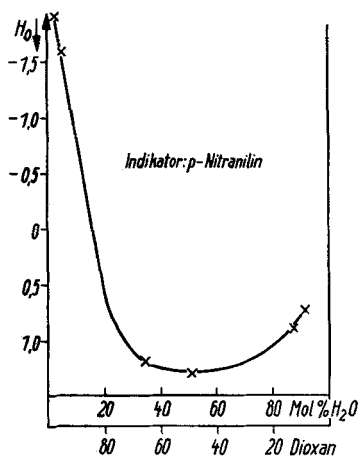
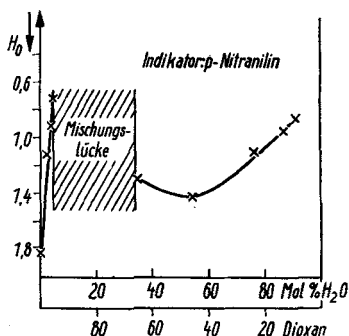


Abb. 10.

H_0 -Funktion des Systems HBr-Dioxan (0,2-m) in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Abb. 11 H_0 -Funktion des Systems HCl-Dioxan (0,2-m) in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Aufschlußreich ist die Änderung der H_0 -Funktion der beiden Halogenwasserstoff-Dioxan-Lösungen bei Wasserzusatz (Abb. 10 und Abb. 11). Während bei HBr eine Zunahme der H_0 -Werte (Abnahme der Protonenkonzentration) zu verzeichnen ist, zeigt HCl zunächst bis etwa 5 Mol-% Wasser das umgekehrte Verhalten⁴⁾. Oberhalb 30 Mol-% Wasser bietet die H_0 -Funktion für beide Halogenwasserstoff-Dioxan-Lösungen den gleichen Kurvenverlauf. Ähnlich wie von BRAUDE und STERN für das System HCl-Dioxan-Wasser⁵⁾ gefunden, durchlaufen beide Kurven bei etwa 50 Mol-% Dioxan ein Minimum der Protonenkonzentration.

Nach HAMMETT⁶⁾ gilt für viele säurekatalysierte Reaktionen:

$$\lg K + H_0 = \text{konstant.}$$

⁴⁾ Im Bereich zwischen 5 bis 30 Mol-% Wasser (95 bis 70 Mol-% Dioxan) entzog sich die an HCl 0,2-molare Dioxan-Wasser-Lösung wegen einer Mischungslücke bei Zimmertemperatur der H_0 -Messung.

⁵⁾ E. A. BRAUDE u. E. S. STERN, J. chem. Soc. London, Okt. 1948, S. 1976.

⁶⁾ L. B. HAMMETT u. A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. 54, 2721 (1932).

Wie aus Abb. 12 zu ersehen ist, wird diese Beziehung auch bei der Oxiranringöffnung der zweiten Epoxidgruppe des DPDO mit HBr erfüllt. Aufgetragen ist hier der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten K der Reaktion der zweiten Stufe mit 0,04-n HBr-Dioxan-Lösung gegen die H_0 -Werte der gleichen Lösungen. Die Meßpunkte entsprechen einem Wassergehalt von 0; 1,86 und 3,67 Mol-%.

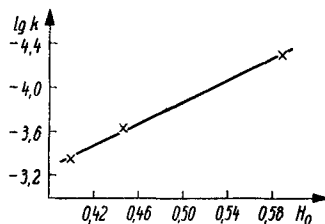
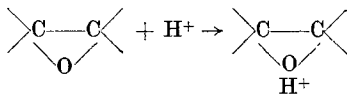


Abb. 12. Beziehung $\lg K = f(H_0)$ für die Oxiranringöffnung der 2. Stufe im DPDO durch 0,04-m HBr-Dioxan-Lösungen. Wassergehalt der Lösungen: 0, 1,86 und 3,67 Mol-%

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen und der H_0 -Messungen lassen erkennen, daß zwischen der Geschwindigkeit der Oxiranringöffnung im DPDO und der Protonenkonzentration des Reaktionsmediums ein enger Zusammenhang besteht.

Dies ist leicht einzusehen, da der einleitende Schritt der Oxiranringöffnung in saurem Medium die Anlagerung eines Protons an den Epoxidsauerstoff darstellt:



Hierdurch wird die Spannung des Oxiranringes erhöht und damit die Ringöffnung durch das Nucleophile erleichtert. Bekanntlich gehorcht die Oxiranringöffnung den Merkmalen einer S_N -Reaktion. Nach PARKER und ISAACS⁷⁾ braucht diese Ringöffnung nicht streng nach dem klassischen S_N 1- oder S_N 2-Mechanismus zu verlaufen; sie kann auch einem Mechanismus gehorchen, der zwischen diesen beiden Grenzformen liegt. Wegen des beobachteten Struktureinflusses muß man für die Oxiranringöffnung beim DPDO durch Halogenwasserstoff in Dioxan einen stark S_N 2-betonten Mechanismus annehmen. An sich ist die säurekatalysierte Oxiranringöffnung eine Reaktion 3. Ordnung⁸⁾. Daß in unserem Falle die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft, liegt an dem verwendeten Überschuß an Halogenwasserstoff gegenüber Epoxid. Dadurch erscheinen die Konzentrationen der Protonen und der Halogenidionen als Konstante.

⁷⁾ R. E. PARKER u. N. S. ISAACS, Chem. Rev. **59**, 733 (1959).

⁸⁾ I. N. BRÖNSTED, M. KILPATRICK u. M. KILPATRICK, J. Amer. chem. Soc. **51**, 428 (1929).

Das besondere Verhalten von DPDO bei der Epoxidbestimmung mit wasserfreien beziehungsweise wasserhaltigen Halogenwasserstoff-Dioxan-Lösungen findet damit eine einfache Erklärung. Die Oxiranringöffnung der Epoxidgruppe im Bicycloheptansystem des DPDO wird durch das bei der Reaktion entstehende Halogenhydrin sterisch behindert, so daß sie mit merklicher Geschwindigkeit nur bei ausreichendem Protonenangebot des Reaktionsmediums erfolgen kann.

Experimenteller Teil

1. endo-Dicyclopentadiendioxid

Nach J. PIRSCH⁹⁾ durch Reaktion von Dicyclopentadien mit Peressigsäure bei 30 °C. Ausbeute 95% d. Th.; F. 189 °C (Lit. F. 189 °C).

2. exo-Dicyclopentadiendioxid

Nach S. W. TINSLEY¹⁰⁾ durch Epoxydation von exo-Dicyclopentadien mit Peressigsäure bei 30–40 °C.

Ausbeute 70% d. Th.; F. 40 °C (Lit. F. 39–42 °C).

3. 2,5-Endomethylen-7,8-epoxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (DPMO II)

Nach J. PIRSCH⁹⁾ durch partielle Hydrierung von Dicyclopentadien und anschließende Epoxydation mit Peressigsäure bei 30 °C.

Ausbeute 65% d. Th.; F. 100 °C (Lit. F. 100 °C).

4. 2,5-Endomethylen-3,4-epoxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (DPMO I)

Nach H. A. BRUSON¹¹⁾ durch DIELS-ALDER-Reaktion von Cyclopenten mit Cyclopentadien bei 200 °C (Autoklav) und anschließender Epoxydation des DIELS-ALDER-Addukts mit Peressigsäure bei 30 °C.

Ausbeute 20% d. Th.; F. 119 °C (Lit. F. 119 °C).

5. 2,5-Endomethylen-3,4-epoxy-7-brom-8-hydroxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (DPDO-Bromhydrin)

Durch Reaktion von 20 g endo-Dicyclopentadiendioxid mit 583 ml wasserhaltiger (58 ml Wasser) 0,2-n HBr-Dioxan-Lösung bei 50 °C (2 Stunden).

Farblose Kristalle; F. 62–64 °C (Bzl.).

ber.: C 49,0; H 5,35; Br 32,6;

gef.: C 48,7; H 5,52; Br 31,1.

⁹⁾ J. PIRSCH, Mh. Chem. **85**, 154 (1954).

¹⁰⁾ S. W. TINSLEY u. a., US-Pat. 2985667 (23. Mai 1961).

¹¹⁾ H. A. BRUSON u. a., J. Amer. chem. Soc. **67**, 723 (1945).

6. 2,5-Endomethylen-3,4-epoxy-7-chlor-8-hydroxy-bicyclo-(0,3,4)-nonan (DPDO-Chlorhydrin)

In Analogie zum Bromhydrin durch Umsetzung von endo-Dicyclopentadiendioxid mit 0,2-n wasserhaltiger HCl-Dioxan-Lösung. Nach Umkristallisation aus Benzol farblose Kristalle.

Ausbeute 50% d. Th.; F. 71–73°C.

ber.: C 59,85; H 6,53; Cl 17,6;

gef.: C 60,5; H 6,54; Cl 16,87.

7. Bestimmung der H₀-Funktion

Die H₀-Funktion wurde nach der in ²⁾ näher beschriebenen Methode der spektralphotometrischen Bestimmung des BH*/B-Verhältnisses ermittelt. Hierzu wurde die Extinktion der Indikatorlösung vor und nach Zugabe der HCl- bzw. HBr-Dioxan-Lösung bei der in Tab. 2 angegebenen Konzentration und Wellenlänge in einer 2-cm-Quarz-Küvette mit Hilfe eines nichtregistrierenden Zeiss-Universal-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur gemessen. Zur Auswertung wurden die in ¹²⁾ angegebenen pK_{BH+}-Werte (für wäßrige Lösungen) verwendet.

Tabelle 2

Indikator	Konzentration (Mol/l)	λ max. B (nm)	pK _{BH+} Bestwert [Lit. ¹²⁾]
p-Amino-azobenzol	2 · 10 ⁻⁵	380	2,77
p-Nitranilin	4 · 10 ⁻⁵	350	0,99
Diphenylamin	4 · 10 ⁻⁵	290	0,78
o-Nitranilin	1 · 10 ⁻⁴	400	-0,29

¹²⁾ M. A. PAUL u. F. A. LONG, Chem. Rev. 57, 9 (1957).

Leipzig und Berlin-Adlershof, Institut für organische Hochpolymere, Bereich III, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Forschungsgemeinschaft der Naturwiss., techn. und med. Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. April 1967.