

**Berechnungen des Metathese-Gleichgewichtes  
zwischen Cyclopentenylverbindungen, 4-Octen  
und 4,9-Tridecadien-Derivaten**

**Peter Heiling, Helmut Hönig und Klaus Hummel\***

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie,  
Technische Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

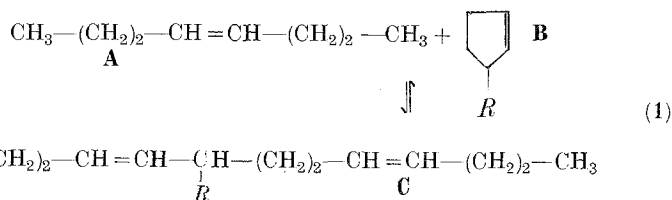
(Eingegangen 11. Dezember 1979. Angenommen 11. Januar 1980)

*Calculations of Metathesis Equilibria of Cyclopentenyl Compounds, 4-Octene and  
4,9-Tridecadiene Derivatives*

Empirical force field calculations are used to interpret the occurrence of cyclopentenyl compounds in the course of metathesis degradation of partially isomerized modified poly(1-butenylenes).

[*Keywords:* Cyclopentenyl compounds; Force field calculation; Olefin metathesis; Poly(1-butenylenes)]

Beim Metathese-Abbau von modifiziertem Poly(1-butenylen) mit einem großen Überschuß von *E*-4-Octen (**A**) an einem  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}/\text{WCl}_6$ -Katalysator, ausgeführt mit dem Ziel der Strukturuntersuchung des Polymers, wurden neben den zu erwartenden Spaltprodukten mit Butandiyliden-Einheiten auch in 3-Stellung substituiertes Cyclopenten (**B**) und in 6-Stellung substituiertes 4,9-Tridecadien (**C**) gefunden<sup>1-3</sup>. Hierdurch wurde eine teilweise Doppelbindungsverschiebung in Poly(1-butenylen) während der Einführung von Substituenten durch radikalische Aralkylierung mit Dicumylperoxid<sup>4</sup> bzw. durch Grignard-Wurtz-Reaktion<sup>5</sup> nachgewiesen, bei der sich substituierte Pentandiyliden-Einheiten  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{R})-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{}$  bildeten (*R* = Aryl-, Aralkyl- oder Alkylrest). **A**, **B** und **C** stehen im Metathese-Gleichgewicht (1).



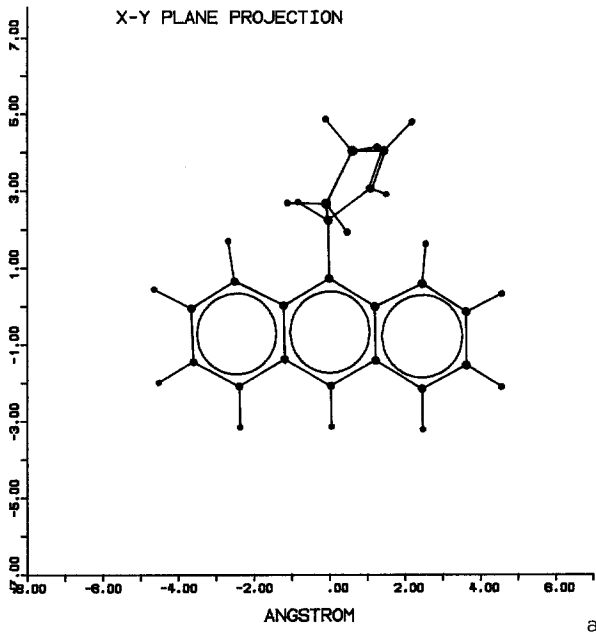


Abb. 1a

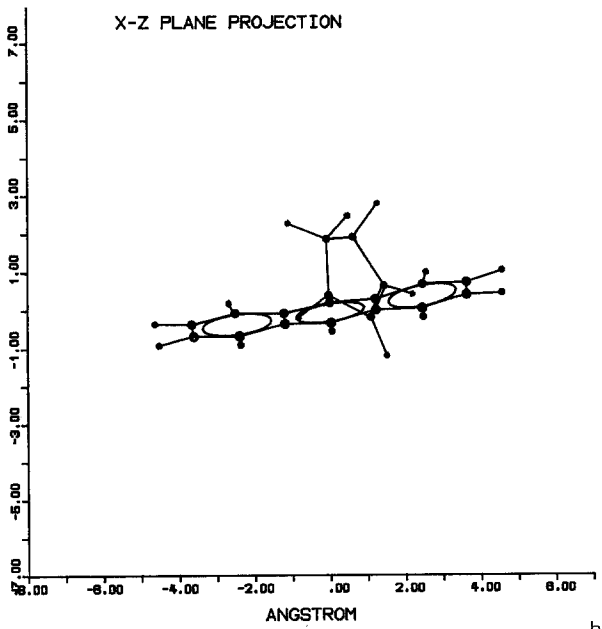


Abb. 1b

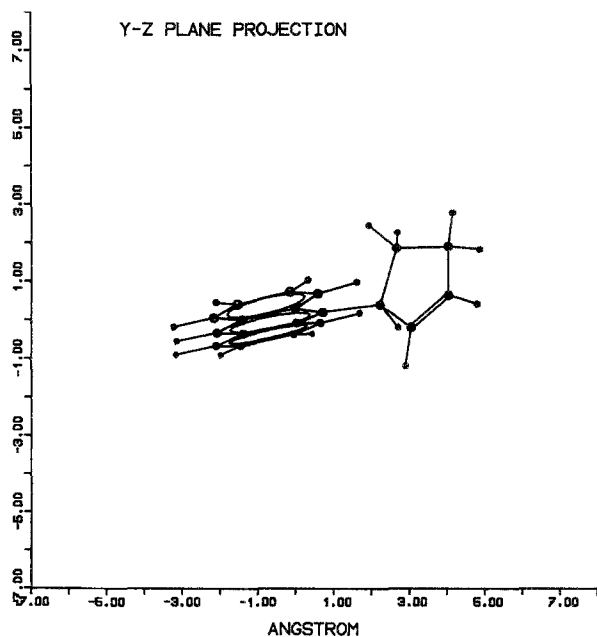


Abb. 1c

Abb. 1. Molekülmodell von 3-(9-Anthryl)cyclopenten)

Tabelle 1. Berechnete thermodynamische Daten für das Gleichgewicht (1) zwischen *E*-4-Octen, in 3-Stellung substituiertem Cyclopenten und in 6-Stellung substituiertem *E,E*-4,9-Tridecadien

Substituent	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{298}^{\circ}$ (J/mol K)	$\Delta G_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)	$K_{298}$
H	-30,89	-101,5	-0,64	1,30
Methyl	-25,32	-102,4	5,20	0,12
Phenyl	-28,52	-102,4	2,00	0,45
3,4-Dimethylphenyl	-22,30	-102,4	8,22	0,036
2,4,6-Trimethylphenyl	-15,90	-102,4	14,62	0,003
Benzyl	-31,10	-102,4	-0,58	1,27
2-Methylbenzyl	-30,89	-102,4	-0,37	1,16
4-Methylbenzyl	-31,68	-102,4	-1,16	1,60
9-Anthryl	-23,69	-102,4	6,83	0,064
9-Phenanthryl	-21,81	-102,4	8,71	0,030

In den Untersuchungen fiel auf, daß das Mengenverhältnis **B** zu **C** vom eingeführten Substituenten *R* abhing. Bei folgenden Substituenten konnten **B** und **C** nebeneinander nachgewiesen werden: Isopropyl, Benzyl, 2-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Methoxy-

benzyl, 2-Thienyl und Phenyl. Dagegen wurde bei einigen Substituenten nur **B** in nennenswerter Menge nachgewiesen: 3,4-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Naphthyl, 9-Anthryl und 9-Phenanthryl. Es liegt nahe, daß die Substituentenabhängigkeit der gebildeten Produkte auf unterschiedliche Werte der Gleichgewichtskonstante  $K$  für (1) zurückzuführen ist ( $a$  = Gleichgewichtsaktivität):

$$K = \frac{[a_C]}{[a_A][a_B]} \quad (2)$$

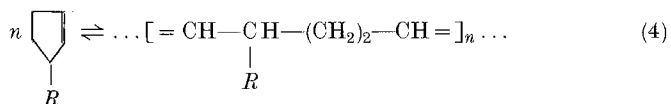
Wir haben eine rechnerische Abschätzung von  $K$  für dieses Metathese-Gleichgewicht (bezogen auf den Gaszustand bei 298 K) ausgeführt. Im einfachsten Fall ist die Olefin-Metathese eine entropiebestimmte Reaktion, die zu einer in Annäherung statistischen Verteilung der Alkylidenreste führt<sup>6</sup>. Bei Beteiligung von Cyclen wie **B** ist indessen die Reaktionsenthalpie nicht vernachlässigbar. Wie üblich kann  $K$  aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_{298}^\circ$  (als Differenz der Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^\circ$ ) und der Reaktionsentropie  $\Delta S_{298}^\circ$  (als Differenz der Standardentropie  $S_f^\circ$ ) bzw. aus der entsprechenden freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{298}^\circ$  nach (3) erhalten werden.

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ = -RT \ln K \quad (3)$$

$\Delta H_f^\circ$  wurde mittels empirischer Force-Field-Berechnung (EFFB) nach *N. L. Allinger* (QCPE-Programm-Nr. 318 in Fortran IV, adaptiert für ein Computersystem UNIVAC 1100/81) bestimmt<sup>7-10</sup>.  $S_f^\circ$  wurde nach *S. W. Benson*<sup>11</sup> ermittelt.

In Tab. 1 sind die für verschiedene Substituenten  $R$  erhaltenen Werte von  $\Delta H_{298}^\circ$ ,  $\Delta S_{298}^\circ$ ,  $\Delta G_{298}^\circ$  und  $K_{298}$  zusammengestellt. Wie ersichtlich liegt das Gleichgewicht (1) für Pentandiyliden-Einheiten mit Arylsubstituenten stärker auf der Seite der Cyclopentenylverbindung als bei Pentandiyliden-Einheiten mit Alkylsubstituenten (Benzylverbindungen), was dem experimentell in Lösung bei 298 K gefundenen Sachverhalt entspricht<sup>2, 12, 13</sup>.

Die Kenntnis von  $K$  für das Metathese-Gleichgewicht (1) hat nicht nur Interesse für die Vorhersage der Bildung von Cyclopentenylverbindungen beim Metathese-Abbau von Polyalkenylenen mit substituierten Pentandiyliden-Einheiten. Sie ermöglicht vielmehr auch Aussagen über die Umkehrung der Abbaureaktion, nämlich die Metathese-Polymerisation von Cyclopentenylverbindungen zu Polyalkenylenen, vgl. (4).



Die Daten in Tab. 1 weisen z. B. darauf hin, daß sich 3-(9-Anthryl)- und 3-(9-Phenanthryl)cyclopenten schlecht polymerisieren lassen, da auch hier das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Cyclopentenylverbindung liegen dürfte.

Als weiteres Resultat der EFFB erhielt man die Molekülgeometrie minimaler Energie der einzelnen betrachteten Verbindungen. Abb. 1 bringt als Beispiel ein solches Molekülmodell für 3-(9-Anthryl)cyclopenten, gesehen aus den drei Raumrichtungen. Es ist ersichtlich, daß der relativ große 9-Anthrylrest nicht etwa die Doppelbindung des Cyclopentens abschirmt; eine sterische Behinderung der Olefin-Metathese durch den 9-Anthrylrest ist also wenig wahrscheinlich. Dies gilt auch für das kettenförmige Produkt **C**, bei welchem sich im Computer-Molekülmodell erwartungsgemäß der 9-Anthrylrest senkrecht zur Kette stellt.

Die Untersuchung wurde im Rahmen eines vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Wien) geförderten Arbeitsprogrammes ausgeführt.

### Literatur

- 1 *W. Kathan*, Dissertation, TU Graz, 1977.
- 2 *Ch. Karaoulis*, Dissertation, TU Graz, 1978.
- 3 *K. Hummel, P. Heiling, Ch. Karaoulis, W. Kathan und F. Stelzer*, Makromol. Chem., im Druck.
- 4 *H. Demel und K. Hummel*, Makromol. Chem. **178**, 1699 (1977).
- 5 *K. Hummel, O. A. Wedam, W. Kathan und H. Demel*, Makromol. Chem. **179**, 1159 (1978).
- 6 *N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy und K. W. Scott*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4133 (1968).
- 7 *N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1637 (1971).
- 8 *N. L. Allinger und J. T. Sprague*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3893 (1973).
- 9 *N. L. Allinger, J. T. Sprague und T. Liljefors*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5100 (1974).
- 10 *D. H. Wertz und N. L. Allinger*, Tetrahedron **30**, 1579 (1974).
- 11 *S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh*, Chem. Rev. **69**, 279 (1969).
- 12 *P. Heiling*, Dissertation, TU Graz, 1979.
- 13 *F. Stelzer, P. Heiling und K. Hummel*, Poster-Vortrag, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Metathesis, Lyon, 10.—12. 9. 1979.