

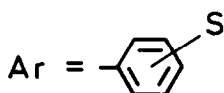
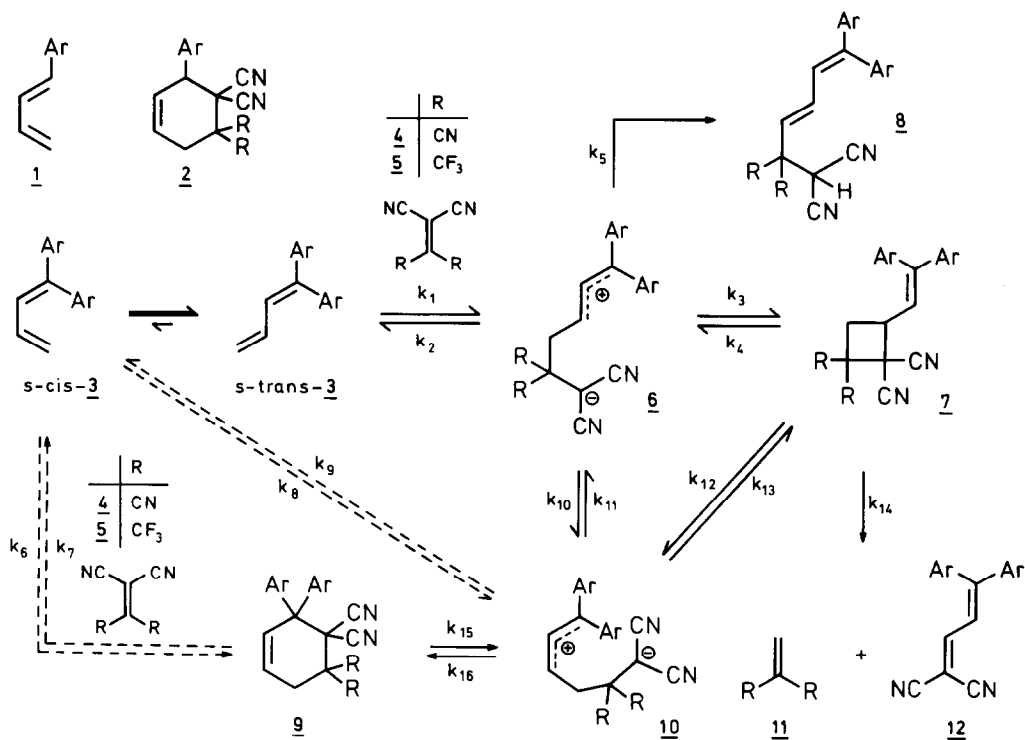
Reaktion von trans-1-Arylbutadienen und 1,1-Diarylbutadienen mit Tetracyanethylen (TCNE) und 2,2-Bis(trifluormethyl)ethylen-1,1-dicarbonitril (BTF): Kinetische Studie ¹

J. Drexler ², R. Lindermayer ³, M. A. Hassan und J. Sauer *

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, FRG

Abstract: Kinetic data (substituent effects, solvent effects, activation parameter) are reported for the reactions of trans-1-arylbutadienes 1 and 1,1-diarylbutadienes 3 with TCNE 4 and BTF 5. (2+2)- and (4+2)-cycloadducts 7 respectively 9 can rearrange or undergo cycloreversions with quite different reaction rates depending on the substituent in the aryl-ring.

Die in vorstehender Arbeit ⁴ durchgeführte Produktanalyse für die Reaktion von trans-1-Arylbutadienen 1 bzw. 1,1-Diarylbutadienen 3 mit TCNE 4 und BTF 5 ließ sich mit der Annahme einer synchronen Bindungsschließung für die Umsetzungen von 1 vereinbaren; das breitere Produktspektrum beim Einsatz von 3 sprach für einen davon abweichenden Mechanismus, eine zweistufige Bindungs-



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>
S	p-NMe ₂	p-OMe	p-Me	H	m-F	m-Cl	m-CF ₃	p-NO ₂

schließung mit zwitterionischer Zwischenstufe. Wir berichten über kinetische Messungen in den Systemen 1 + 4 bzw. 5 und 3 + 4 bzw. 5.

Die Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit gelang UV-spektroskopisch ², bei sehr reaktiven Systemen auch mit Hilfe der Stopped-flow Methode ⁵ meist über mehr als 3 Halbwertszeiten, die Reproduzierbarkeit der k-Werte lag bei $\pm 2-3$ Prozent. Die Tab. 1-3 geben Aufschluß über die Geschwindigkeitsphänomene. In allen Fällen repräsentieren die k-Werte den RG-bestimmenden Schritt 1 + 4/5 \rightarrow 2 bzw. 3 + 4/5 \rightarrow 7/8. Folgende Schlüsse lassen sich ziehen:



1) Für monosubstituierte Diene 1 findet man bei Reaktionen mit TCNE 4 bzw. BTF 5 eine mäßig starke Abhängigkeit vom Kernsubstituenten S in 1 (Tab. 1). Die ρ -Werte von -1.80 bzw. -1.79 liegen im Bereich der für synchrone Cycloadditionen gefundenen ⁶⁾; wie für sehr reaktive Diene + Dienophile aufgrund der Störungstheorie zu erwarten ⁷⁾, liegen die ρ -Werte im oberen Grenzbereich.

2) Bei Umsetzung der 1,1-Diarylbutadiene 3 mit den gleichen Dienophilen findet man deutlich stärkeren Substituenteneinfluß mit $\rho \approx -5$ für 3 + 4 und $\rho \approx -2.9$ für 3 + 5 (Tab. 2). Dies läßt auf deutlich höhere Partialladungen im RG-bestimmenden Übergangszustand schließen.



3) Gegenüber beiden Dienen 1 und 3 zeigen TCNE und BTF vergleichbare Reaktivität. Gegenüber gleichen Dienophilen zeigt jeweils das monosubstituierte Dien 1 die höhere Reaktivität.

4) Die Solvensabhängigkeit der k-Werte gegenüber TCNE ist bei beiden Dienen 1 und 3 relativ klein und vergleichbar groß (Tab. 3).

Tab. 1 Reaktion 1 + 4 bzw. 5. Werte für $10^5 \cdot k_2$ [l/mol \cdot s] 20 °C, CH₃CN

S		
p-NMe ₂	20 000 000	18 400 000
p-OMe	814 000	292 000
p-Me	70 500	59 300
H	20 500	16 900
m-F	5 930	2 890
m-Cl	5 450	3 080
m-CF ₃	3 450	2 290
p-NO ₂	625	765



Tab. 2 Reaktion 3 + 4 bzw. 5. Werte für $10^5 \cdot k_2$ [l/mol \cdot s] 20 °C, CH₃CN

S		
p-NMe ₂	4 890 000	—
p-OMe	223 000	160 000
p-Me	11 300	10 100
H	936	1 190
m-F	15,7	102
m-Cl	12,7	99,9
m-CF ₃	1,82	53,4

Tab. 3 Solvensabhängigkeit gegenüber TCNE bei 20 °C (k_{rel} -Werte)

Solvens	Dien <u>1</u>		Dien <u>3</u>	
	S=p-OMe	S=H	S=p-OMe	S=H
HCCl ₃	20.5	15.0	32.6	2.08
H ₂ CCl ₂	8.75	9.95	41.2	2.49
H ₃ CN	4.42	4.71	14.8	\equiv 1.00
Dioxan	\equiv 1.00	\equiv 1.00	\equiv 1.00	

Tab. 4 Aktivierungsparameter für die Reaktion von 1 bzw. 3 mit TCNE und BTF in CH₃CN

S	Dien <u>3</u>		Dien <u>1</u>		
	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	
p-OMe	9.86	-23	3.89	-41	
p-H	9.62	-35	7.67	-36	
p-OMe	8.35	-29	2.78	-47	
p-H	—	—	3.72	-49	

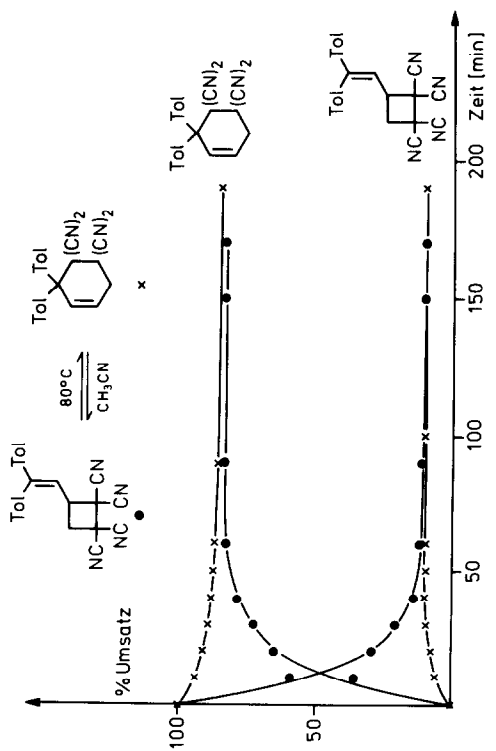


Abb. 1: Gleichgewichtseinstellung $7c \rightleftharpoons 9c$
(● = ausgehend von $7c$; x = ausgehend von $9c$)

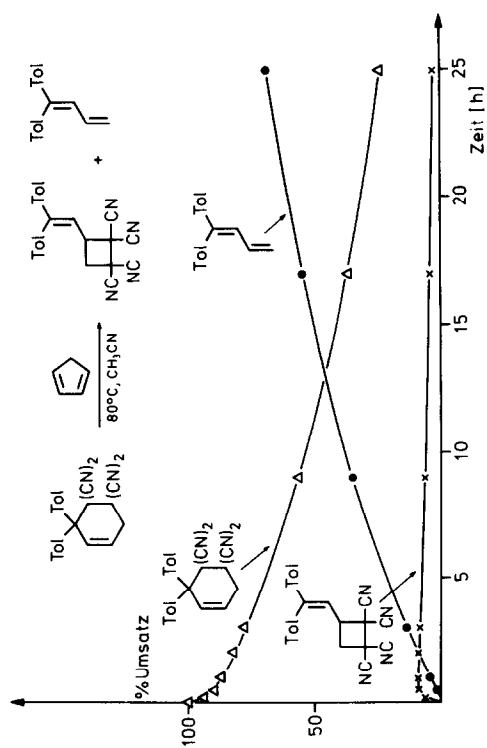


Abb. 3: Zerfall von $9c \rightarrow 3c + 4$ in Gegenwart von 1,3-Cyclopentadien

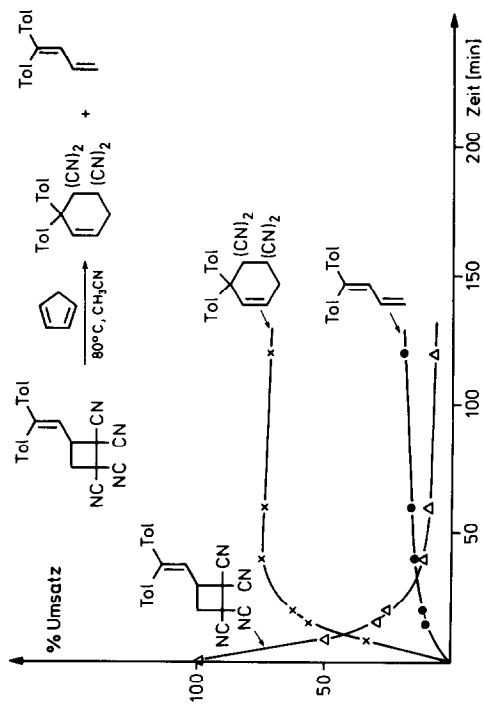


Abb. 2: Zerfall $7c \rightarrow 3c + 4$ in Gegenwart von 1,3-Cyclopentadien

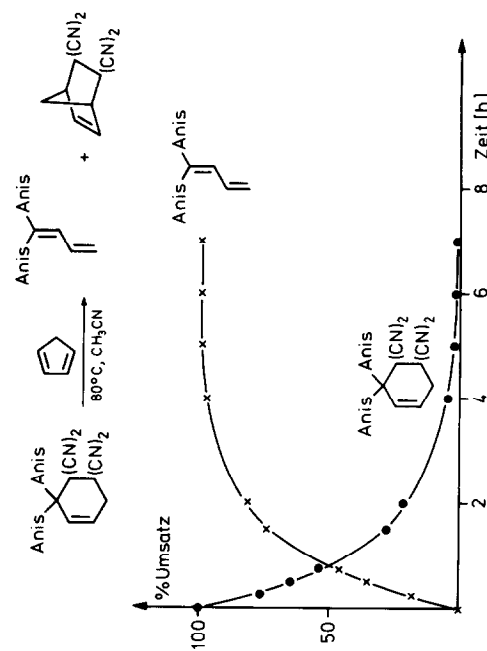


Abb. 4: Zerfall von $9b \rightarrow 3b + 4$ in Gegenwart von 1,3-Cyclopentadien

5) Aus der Temperaturabhängigkeit der k -Werte errechnen sich die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger ([kcal/mol]) und ΔS^\ddagger (entropy units). In beiden Systemen werden stark negative ΔS^\ddagger -Werte gefunden, wie Tab. 4 zeigt; dabei tendieren die ΔS^\ddagger -Werte in den Systemen 1 + 4/5 deutlich nach negativeren Werten.

Wir bevorzugen für die Umsetzungen von 1 mit TCNE und BTF einen Synchronmechanismus, für die der 1,1-Diarylbutadiene 3 dagegen eine zweistufige Bindungsschließung mit zwitterionischer Zwischenstufe 6, wie im Formelschema dargestellt ist⁸. 6 schließt rasch zu 7 den Ring, besitzt jedoch (vermutlich wegen der guten Ladungdelokalisierung) keine große Polarität, wie die geringe Solvensabhängigkeit (s. Punkt 4) zeigt.

Von den im Formelschema aufgezeigten Reaktionswegen wurden einige bereits bei den präparativen Untersuchungen nachgewiesen (3 \rightarrow 7; 7 \rightarrow 9; 7 \rightarrow 11 + 12). Die Existenz einer Gleichgewichtslage 7 \rightleftharpoons 9 konnten wir für 7c \rightleftharpoons 9c (Abb. 1) und 7d \rightleftharpoons 9d nachweisen; der Anteil an Vinylcyclobutan 7c im Gleichgewicht nimmt mit steigender Temperatur zu.

Mit der Gleichgewichtseinstellung 7 \rightleftharpoons 9 konkurrieren die Rückreaktion 7 \rightarrow 3 + 4 bzw. 9 \rightarrow 3 + 4, wie durch Zusatz von 1,3-Cyclopentadien als TCNE-Fänger gezeigt werden kann (Abb. 2 und 3); ausgehend vom Cyclohexen-Derivat 9c beobachtet man eine Induktionsperiode für die Bildung von 3c. Dies kann gedeutet werden durch die Annahme, daß die Rückreaktion über die Folge 9 \rightarrow 10 \rightarrow 7 \rightarrow 3 abläuft; die Isomerisierung 6 \rightleftharpoons 10 ist möglicherweise langsam⁹. 9a und 9b spalten gleichfalls in Gegenwart von Cyclopentadien leicht (Abb. 4); die Substituentenabhängigkeit ist in der Serie 9a \rightarrow 9b \rightarrow 9c \rightarrow 9d groß (ρ -Wert bei 80 °C ca. -5), dagegen findet man wiederum nur geringe Solvensabhängigkeit der k -Werte³.

Als Quintessenz dieser beiden Studien⁴ kann man erkennen, daß als mechanistisches Kriterium zur Unterscheidung Einstufen- /Zweistufenreaktion in den untersuchten Systemen lediglich Produktspektrum und ρ -Werte dienen können; der Solvensabhängigkeit und den ΔS^\ddagger -Werten kommt dagegen nur geringe Beweiskraft zu. Wir bemühen uns, aus den uns vorliegenden Bruttoumsatzkurven genauere Aussagen über die einzelnen k -Werte im Formelschema zu machen und insbesondere eine Entscheidung fällen zu können, ob zwei zwitterionische Zwischenstufen 6 und 10 im Reaktionsgeschehen auftreten; Abfangreaktion mit Thiophenol oder Alkoholen zum Nachweis von 6 und 10 sind geplant.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG sei für Sachspenden herzlich gedankt.

L i t e r a t u r

1) Herrn Professor R. Huisgen mit besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet; 2) Dissertation J. Drexler, Universität Regensburg, 1984; 3) Diplomarbeit R. Linder Mayer, Universität Regensburg 1985; 4) J. Drexler, R. Linder Mayer und J. Sauer, Tetr. Letters vorstehend; 5) Den Herren Professoren Dr. J. Barthel und G. Schmeer sei für ihre Hilfsbereitschaft gedankt; 6) Zusammenstellung von ρ -Werten sowie ΔS^\ddagger -Werten und Solvensabhängigkeit bei (4+2)-Cycloadditionen s. b. J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 [1980], Int. Ed. Engl. 19, 779 [1980]; 7) R. Sustmann, Pure and Applied Chemistry 40, 569 [1974]; 8) F. Kataoka, N. Shimizu und S. Nishida, J. Am. Chem. Soc. 102, 711 [1980] schließen aus präparativen Studien an Cyclopropylbutadienen auf ein analoges Reaktionsschema; 9) Zur Isomerisierung von Allylkationen s. H. Mayr, W. Förner und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 101, 6032 [1979], für Arylderivate liegen keine Daten vor.

(Received in Germany 6 March 1985)