

Note

Differentialthermoanalytische Untersuchung der Diels–Alder-Reaktion an Nopadien mit verschiedenen diänophi:en Verbindungen

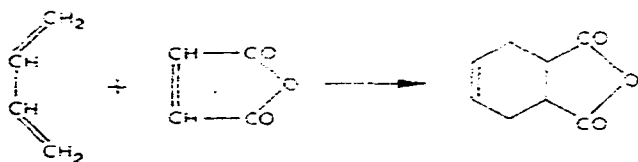
W. LANGE UND W. SANDERMANN

Ordinariat für Holztechnologie an der Universität Hamburg, 205 Hamburg-80 (W.-Deutschland)

(Eingegangen den 30. Oktober 1972)

Einleitung und Zielsetzung

Unter der Diels–Alder-Reaktion versteht man den Umsatz von Diänen mit diänophi:en Verbindungen. Als Beispiel sei der Umsatz von Butadien mit Maleinsäureanhydrid angeführt:



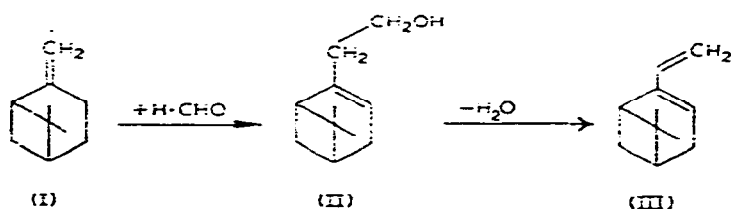
Derartige Umsetzungen spielen in Forschung und Technik eine erhebliche Rolle¹. Da die Reaktion exotherm ist, lässt sie sich gut differentialthermoanalytisch verfolgen. Das gilt vor allem, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion günstig ist. Wie Arbeiten von Sauer und Mitarbeiter am Cyclopentadien und 9,10-Dimethylantracen ergaben, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in erheblichem Masse von der diänophi:en Komponente ab. Gegenüber dem Dien Cyclopentadien betrug sie für Tetracyanäthylen 370,000,000, Maleinsäureanhydrid 48.100, Maleinsäuredinitril 747 und für Maleinsäuredimethylester nur 5.5². Es ist erklärlich, dass bei der nur sehr langsam verlaufenden Reaktion kein scharf ausgeprägtes Maximum zu erwarten ist, wohl hingegen mit Maleinsäureanhydrid.

Die DTA wurde bereits von Sandermann, Weissmann und Augustin eingesetzt, um die technisch wichtige Reaktion von Kiefernharzen mit Maleinsäureanhydrid näher zu untersuchen³. Dabei wurden die Reaktionspartner in ein kleines Reagenzglas eingeschmolzen und in ein entsprechendes die Vergleichssubstanz. Mittels dieser Anordnung war es möglich, die Reaktion bis etwa 365 °C zu verfolgen. In gleicher Weise untersuchten Sandermann und Glässer das Verhalten verschiedener technischer Harze, von denen eines wegen des Gehalts an Natriumsalz zu einer explosiven Zersetzung von Maleinsäureanhydrid führte, das zwecks Umsetzung zum Dienaddukt zugesetzt war. Da hohe Drücke auftraten und die Messungen bis zu Temperaturen von über 400 °C vorgenommen wurden, benutzten die Autoren einen kleinen Metallautoklaven mit Kupferblech als Dichtung. Bei verschiedenen Temperaturen in

jeweils einem besonderen Versuch wurden dem kleinen Druckgefäss durch eine Einstichkanüle Gasproben für eine gaschromatographische Analyse entnommen⁴. Auch Barrett und Mitarbeiter schmolzen bei ihren Untersuchungen Dien (Cyclopentadien) und dienophiles Reagens in Gläser ein, die allerdings höhere Temperaturen (400°) aushielten⁵. Zu den mittels DTA untersuchten Dien-Reaktionen seien schliesslich auch die Umsetzungen verschiedener Lignine und Ligninbausteine mit dienophilen Substanzen durch Glässer und Sandermann erwähnt⁶⁻⁸. Die Anwendung der DTA-Methode hat den Vorteil der schnellen Erkennung einer Reaktion, sofern diese nicht zu langsam verläuft. Daher ist es möglich, in einem Schnelltest viele dienophile Verbindungen zu testen und erst danach die geeignetsten für die präparative Herstellung zu selektieren und auch die Reaktionsbedingungen entsprechend auszuwählen.

Die Umsetzung von Nopadien mit verschiedenen Dienophilen

Das Nopadien ist ein leicht aus β -Pinen (I) durch Umsatz mit Formaldehyd und Abspaltung von Wasser zugängliches Dien (III). Ohloff, der ein besonders günstiges Gewinnungsverfahren angab, beschrieb auch bereits die Anlagerung von Chinon als Dienophil zum Addukt (IX)⁹.



Wegen der leichten Zugänglichkeit des Nopadiens lag es nahe, als Zwischenprodukt für weitergehende Synthesen („Silvichemicals“) verschiedene Dienaddukte herzustellen. Da jedoch nicht alle dienophilen Verbindungen mit allen Dienen Addukte geben, wurde die Reaktionsfreudigkeit in einer selektierenden DTA-Untersuchung bestimmt.

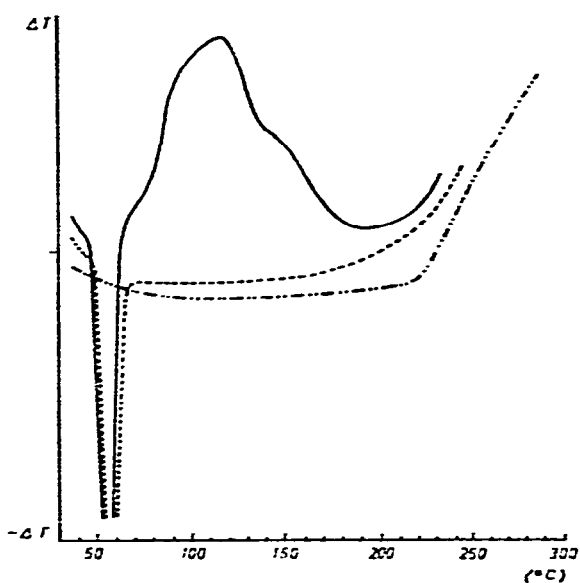
Als Gerät wurde ein Differential Scanning Calorimeter, Modell DSC 1 B von Perkin-Elmer verwendet, das Untersuchungen mit 0.5 bis 10 mg an Substanz zulässt. Die Probe wird unter Stickstoff in Aluminiumpfännchen für flüchtige Substanzen mit fest verschliessbarem Deckel eingeschlossen. Die kleinen Probebehälter halten einem Innendruck von 2 at. stand.

Die Thermogramme wurden unter folgenden Bedingungen hergestellt: Temperaturanstiegsrate, 32°C/min; Empfindlichkeit, 16; Probenmenge, 4 mg; Einzelkomponente = 8 mg Gesamteinwaage beim Anlagerungsversuch.

Zunächst wird für alle Messungen das Thermogramm des Nopadiens aufgenommen. Ab etwa 230°C erfolgt ein exothermer Peakanstieg, der durch eine Dimerisierung oder Polymerisierung bedingt sein kann. Durch starken Druckanstieg platzte um 280°C das Probepfännchen, erkennbar am starken Ausschlag in endothermer Richtung.

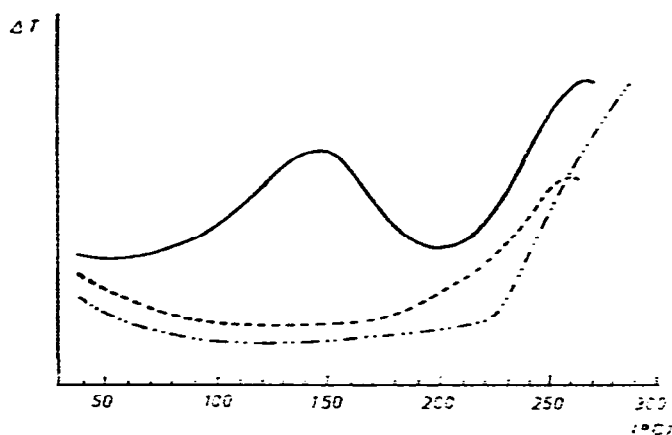
In ähnlicher Weise wird in jedem Versuch ein Thermogramm der dienophilen Verbindung und eines der Mischung von Nopadien und dienophiler Verbindung aufgenommen.

Wie zu erwarten, reagieren die aktiven dienophilen Verbindungen unter Bildung eines deutlichen exothermen Peaks. Um die Reaktion jeweils deutlich mit einer bestimmten Temperatur zu kennzeichnen, wird die Mitteltemperatur zwischen



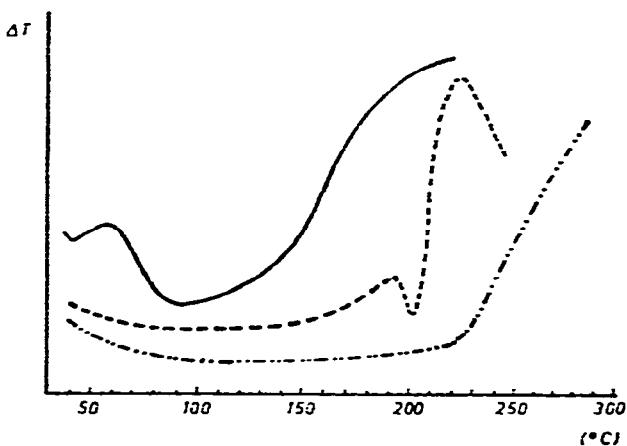
--- NOPADIEN MALEINSÄUREANHYDRID
— REAKTIONSGEMISCH

Bild 1



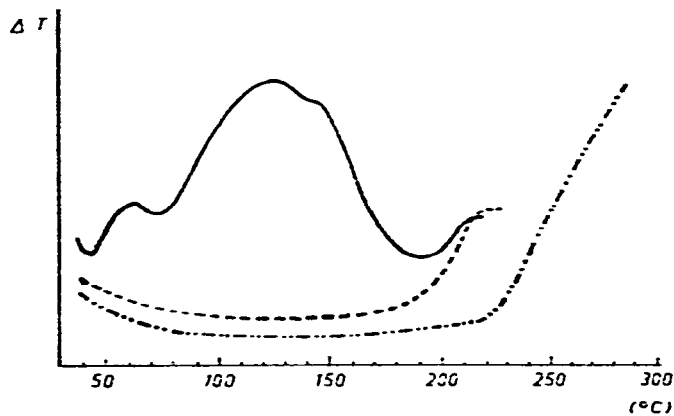
--- NOPADIEN CITRACONSAUREANHYDRID
— REAKTIONSGEMISCH

Bild 2



--- NOPADIEN TETRACYANÄTHYLEN
— REAKTIONSGEMISCH

Bild 3



--- NOPADIEN PROPIONSÄURE
— REAKTIONSGEMISCH

Bild 4

Bild 1–5. Thermogramme der Umsetzung von Nopadien mit verschiedenen dienophilen Verbindungen: Maleinsäureanhydrid (Bild 1), Citraconsäureanhydrid (Bild 2), Tetracyanäthylen (Bild 3), Propiolsäure (Bild 4) und Acrylsäuremethylester (Bild 5).

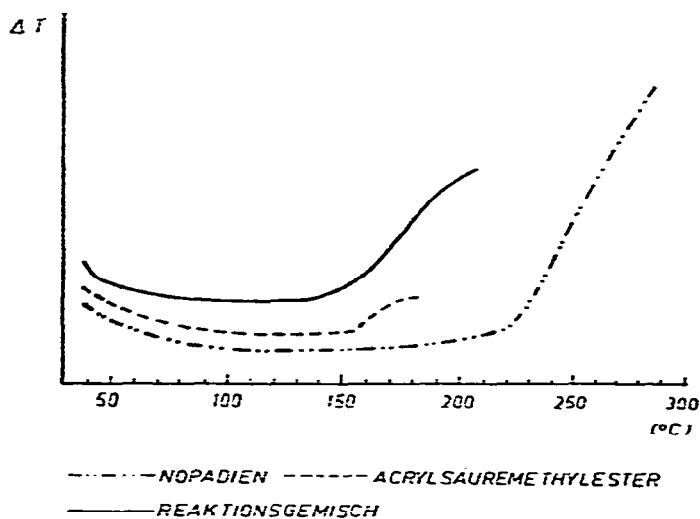


Bild 5

Anstiegsbeginn und Peakmaximum der Dienreaktion angegeben. Das Thermogramm für das System Nopadien–Maleinsäureanhydrid weist zunächst einen endothermen Peak auf, bedingt durch den Schmelzpunkt des Maleinsäureanhydrids, und dann den echten Reaktionspeak bei 120°C (Bild 1). Die Reaktionstemperatur liegt demnach zwischen dem Kurvenanstieg (etwa 50°C) und 120°C = 85°C. Analog verläuft die Reaktion der in der Tabelle aufgeführten dienophilen Verbindungen, wie die mit Citraconsäureanhydrid (Bild 2). Das Thermogramm des Tetracyanäthylens deutet auf eine schnelle Anlagerung mit bald einsetzender Folgereaktion ab etwa 120°C (Bild 3). Einen ähnlich komplizierten Verlauf weist die Kurve des Systems Nopadien–Propiolsäure auf (Bild 4).

Eine Zahl dienophiler Verbindungen reagiert so träge mit dem konjugierten System, dass das Thermogramm keinen isolierten Peak mehr zeigt, sondern die Dienreaktion mit der exothermen Reaktion der Komponenten zusammenfällt oder überhaupt nicht in Erscheinung tritt (vgl. Tabelle 1). Ein Beispiel dieser Gruppe ist der Acrylsäuremethylester (Bild 5). Noch problematischer wird die Deutung von Thermogrammen mit einigen dienophilen Verbindungen, von denen bekannt ist, dass sie mit Dienen reagieren. Solche Thermogramme liegen durchweg im Gebiet der allgemein exothermen Vorgänge und lassen keine Deutung zu. Zu derartigen dienophilen Verbindungen gehören: β -Naphthochinon (170°C), Cyclopentenon (205°C), Cyclohexenon (210°C), Methylvinylketon (130°C), Crotonaldehyd (160°C) und Zimtaldehyd (200°C).

Um Aussagen über den Wert derartiger DTA-Schnellteste machen zu können, müssen die Versuche präparativ überprüft werden. Dabei zeigte es sich, dass nahezu alle Reaktionen mit deutlichem exothermen Peak (Nr. 1–12 der Tabelle 1) isolierbare Addukte gaben. Bei den Verbindungen, die kein deutliches Maximum geben, wie das System Nopadien–Acrylsäuremethylester, ist auch die Gewinnung des Addukts in

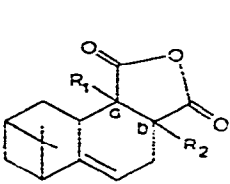
TABELLE I

UMSATZ VON NOPADIEN MIT DIENOPHILEN VERBINDUNGEN

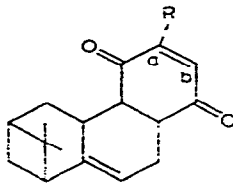
Nr.	Dienophile Verbindung	Reaktionstemperatur (°C)	Formel des Addukts
1	Maleinsäureanhydrid	85	(IV)
2	Citraconsäureanhydrid	125	(V)
3	Itaconsäureanhydrid	100	(XIV)
4	Chlormaleinsäureanhydrid	70	(VI)
5	Dichlormaleinsäureanhydrid	150	(VII)
6	Acetylendicarbonsäuremethylester	100	(XI)
7	Benzochinon	80	(IX)
8	Toluchinon	110	(X)
9	Phenylazomaleinimid	80	(XIII)
10	Cumalinsäure	125	
11	Acrolein	160	
12	N-Methylmaleinimid	80	(XII)

Dienophile mit wenig ausgeprägtem Thermogramm

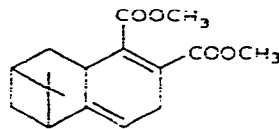
13	Äthylidenmalonsäurediäthylester	200
14	Acrylsäuremethylester	150
15	Crotonsäure	160
16	Isohydracetsäure	160
17	β -Hydroxymuconsäure	200
18	Dimethylmaleinsäureanhydrid	180
19	Methacrolein	170



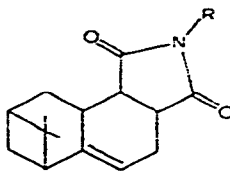
(IV): $R_1 = H, R_2 = H$
 (V): $R_1 = CH_3, R_2 = H$
 (VI): $R_1 = Cl, R_2 = H$
 (VII): $R_1 = Cl, R_2 = Cl$
 (XII): $R_1 = CH_3, R_2 = CH_3$



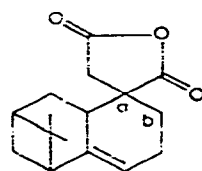
(IX): $R = H$
 (X): $R = CH_3$



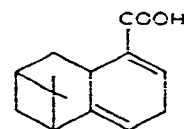
(XI)



(XII) $R = CH_3$



(XIV)



(XV)

(XIII) $R = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$

In (V), (VI), (X), (XV) können die Substituenten und in (XIV) die Spiro-Anordnung auch am C-Atom b stehen.

grösserer Ausbeute recht schwierig. Mit Acrylsäuremethylester wurde selbst bei 160°C im Autoklaven nur eine Ausbeute von 25% des Addukts erreicht. Im übrigen hatte sich in exothermer Reaktion Polyacrylat gebildet. Dieses Ergebnis zeigt, dass nur bei deutlichem Reaktionspeak im Thermogramm die DTA-Analyse von Vorteil ist. Im anderen Fall ist eine eindeutige Aussage nicht möglich und erst durch das präparative Verfahren zu erbringen, das an anderer Stelle beschrieben wird.

LITERATUR

- 1 A. S. Onishchenko, *Diene Synthesis*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1964.
- 2 J. Sauer, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 545.
- 3 W. Sandermann, G. Weissmann und H. Augustin, *Chim. Ind.*, 89 (1963) 683; *ibid.*, *Farbe Lack*, 69 (1963) 428.
- 4 W. Sandermann und W. Glässer, *Das Papier*, 24 (1970) 408.
- 5 E. J. Barrett, H. W. Hoyer und A. V. Santoro, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 603.
- 6 W. Sandermann, *Svensk Papperstidn.*, 52 (1949) 365.
- 7 W. Glässer, *Dissertation*, Universität Hamburg, 1969.
- 8 W. Glässer und W. Sandermann, *Svensk Papperstidn.*, 73 (1970) 246.
- 9 G. Ohloff und G. Schade, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 427; G. Ohloff, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1554.