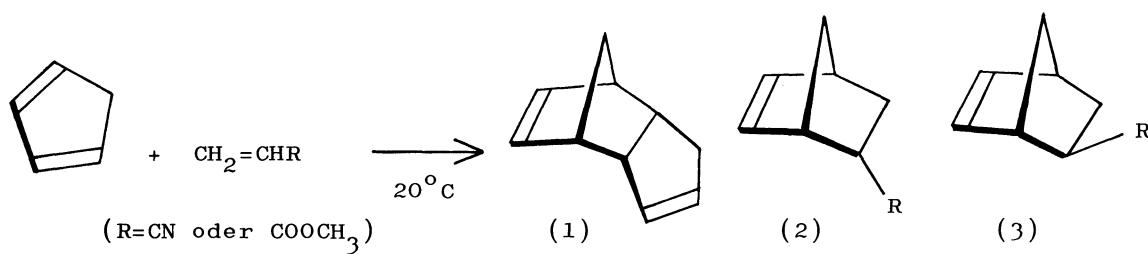


BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER LÖSUNGSMITTELPOLARITÄT UND
DEN PRODUKTVERTEILUNGEN BEI DEN DIELS-ALDER-REAKTIONEN

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

Die Beziehungen zwischen der Lösungsmittelpolarität und den Produktverteilungen bei den Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien an Acrylnitril oder Methylacrylat wurden untersucht. Die Produktverteilungen erwiesen sich als recht empfindlich gegenüber Lösungsmittelvariation. Zwischen der Lösungsmittelpolarität und den Produktverteilungen ergaben sich gute Korrelationen, was dafür spricht, dass bei der konkurrierenden Diels-Alder-Reaktion die bevorzugte Addition durch polare Lösungsmittel noch mehr beschleunigt wird.

Wie oft betont wird kann man sagen, dass in der Regel ein Wechsel des Lösungsmittels nur sehr geringen Einfluss auf die Geschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktion hat. Berson, Hamlet, und Mueller fanden bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien an Methylacrylat, dass das Verhältnis von gebildeten endo-(N) und exo-Produkten (X) lösungsmittelabhängig ist¹⁾. Das Produktverhältnis N/X ändert sich zwischen 7.0 (Methylalkohol) und 2.8(Triäthylamin) bei 30°C. Selbstverständlich bei dieser Reaktion bildet sich gleichzeitig das endo-Dicyclopentadien. Der grosse Einfluss von Lösungsmittelpolarität auf die Produktverteilungen, nicht auf die Isomerenverteilungen, bei der Diels-Alder-Reaktion ist bislang noch nicht beschrieben worden. In dem vorliegenden Bericht sollen die Beziehungen zwischen der Lösungsmittelpolarität und den Produktverteilungen bei den Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien an Acrylnitril oder Methylacrylat berichtet werden.



Die Produktgemische von (1), (2) und (3) wurden durch Reaktion von Cyclopentadien mit der äquimolaren Menge Acrylnitril oder Methylacrylat unter Zusatz von ein wenig Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°C gewonnen²⁾. Das Produktverhältnis ist annähernd gleich dem Verhältnis der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten³⁾. Präparative gaschromatographische Trennung lieferte die Produkte. Die Zuordnung der Strukturen der Produkte beruht auf einer detaillierten Analyse ihrer ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen⁴⁾. Bestimmung des Mengenverhältnisses der Produkte kann gaschromatographisch vorgenommen werden⁵⁾.

Die Polarität eines Lösungsmittels wird durch dessen Solvatationsbenehmen bestimmt, das wiederum vom Wirken zwischenmolekularer Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem abhängig ist. Die empirischen Parameter(z.B. E_T ⁻⁶), Z ⁻⁷, $\log k_{ion}$ ⁻⁸, S-Werte⁹⁾ und δ ¹⁰⁾ usw.) stellen ein umfassenderes Mass für die Polarität eines Lösungsmittels dar als die Dielektrizitätskonstante oder eine andere einzelne physikalische Grösse des Lösungsmittels, da diese Parameter die Gesamtheit aller in Lösungen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte besser widerspiegeln¹¹⁾. Zwischen E_T -Werten und den anderen empirischen Parametern für die Lösungsmittelpolarität besteht eine gute lineare Korrelation.

Abb.1 und 2 zeigen die Beziehungen zwischen den E_T -Werten verschiedener Lösungsmittel und den Produktverteilungen der Diels-Alder-Reaktionen. Bei diesen Reaktionen ist die Bildung des Additionsproduktes(2) oder (3) bevorzugter als (1). Die (2)/(1)-Werte liegen zwischen 31.1(Methylalkohol) und 2.5(n-Hexan) bei der Reaktion von Cyclopentadien an Acrylnitril und schwanken zwischen 217(Methylalkohol) und 17(n-Hexan) bei der Reaktion von Cyclopentadien an Methylacrylat. Die (3)/(1)-Werte liegen zwischen 17.4(Methylalkohol) und 2.8(n-Hexan) bei der ersten und schwanken zwischen 45(Methylalkohol) und 7(n-Hexan) bei der zweiten Reaktion.

Wie Abb.1 oder 2 zeigt, ergeben sich gute Korrelationen zwischen der Lösungsmittelpolarität und den Produktverteilungen. Danach kann man sagen, dass bei der konkurrierenden Diels-Alder-Reaktion die bevorzugte Addition durch polare Lösungsmittel noch mehr beschleunigt, d.h. durch Solvation, die auf polaren Lösungsmitteln beruht, der aktivierte Komplex der vorwiegenden Addition noch mehr stabilisiert wird. Der grosse Lösungsmitteleinfluss auf die Produktverteilungen bei den von uns untersuchten Diels-Alder-Reaktionen kann als Kriterium dafür gewertet werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand ziemlich polarer als der Grundzustand ist, oder dass er einer Stabilisierung durch das Lösungsmittel bedarf.

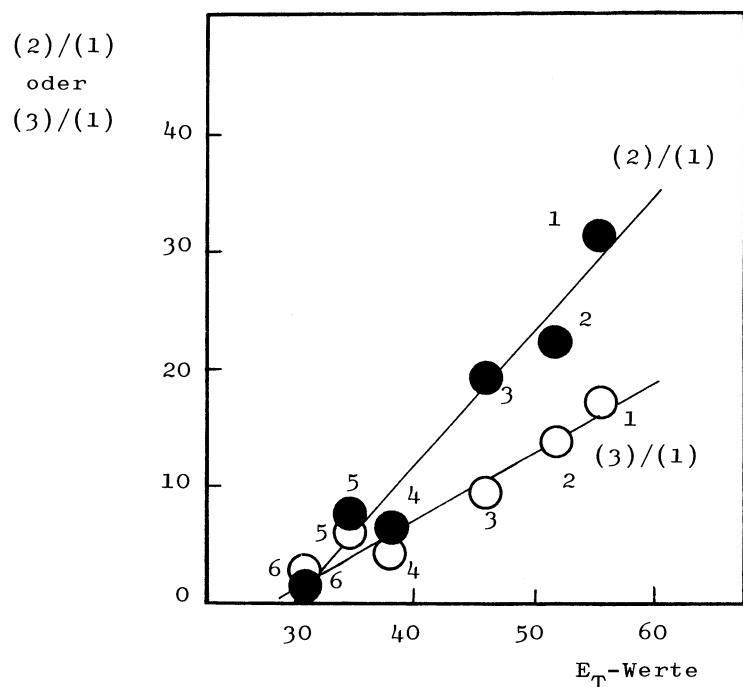


Abb.1

Beziehungen zwischen den Produktverteilungen bei der Reaktion von Cyclopentadien an Acrylnitril und den E_T -Werten verschiedener Lösungsmittel

- 1. Methylalkohol, 2. Äthylalkohol
- 3. Acetonitril, 4. Äthylacetat
- 5. Benzol, 6. n-Hexan

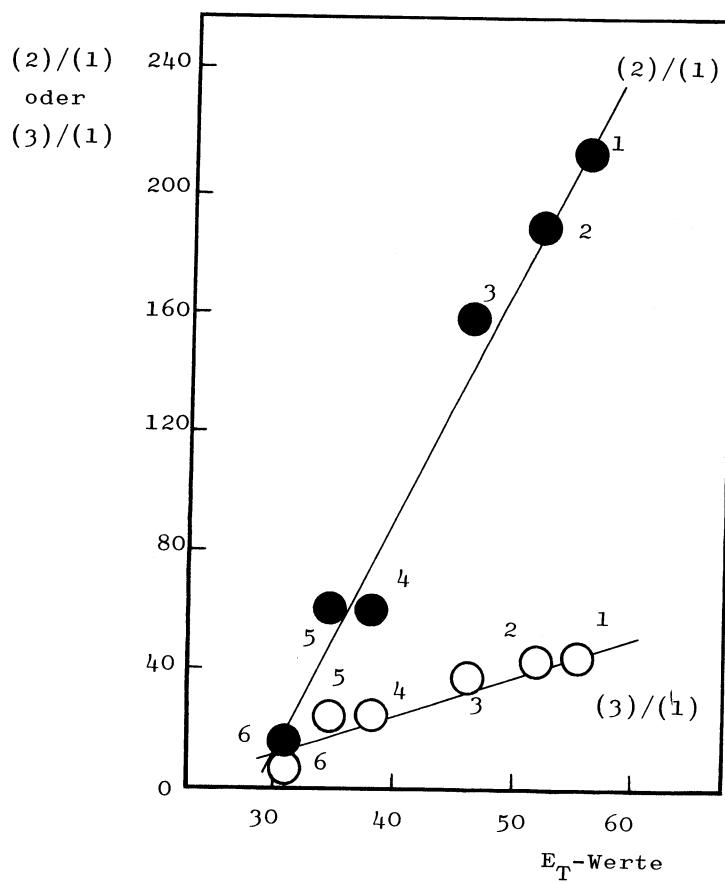


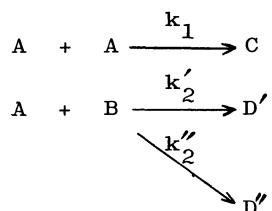
Abb.2

Beziehungen zwischen den Produktverteilungen bei der Reaktion von Cyclopentadien an Methylacrylat und den E_T -Werten verschiedener Lösungsmittel

- 1. Methylalkohol, 2. Äthylalkohol
- 3. Acetonitril, 4. Äthylacetat
- 5. Benzol, 6. n-Hexan

Literatur und Fussnote

- 1) A. Berson, Z. Hamlet, und W. A. Mueller, J. Amer. Chem. Soc., 84, 297 (1962).
 2) Cyclopentadien wurde durch thermische Zersetzung des endo-Dicyclopentadiens gewonnen. Dienophile und Lösungsmittel (analytisch reines Reagens) wurden getrocknet und kurz vor der Verwendung destilliert.
 3) Verbindung A (Cyclopentadien) reagiert also gleichzeitig mit A und B (Acrylnitril oder Methylacrylat) zu den Produkten C und D:



Man findet dann: $\frac{d[D']}{d[C]} = \frac{k'_2}{k_1} \cdot \frac{[B]}{[A]}$; $\frac{d[D'']}{d[C]} = \frac{k''_2}{k_1} \cdot \frac{[B]}{[A]}$

Bei einer Ausbeute von weniger als einige Proz. wird das Verhältnis der gebildeten Produkte C und D ein Näherungsmass für die relative Reaktivität der Verbindungen A und B gegenüber A. In dieser Reaktionsbedingung ist das Produktverhältnis reaktionszeitunabhängig (z.B. s. Abb. 3). Nach 3 Stdn. sind die Ausbeuten 3.0 % in Methylalkohol und 1.0 % in n-Hexan.

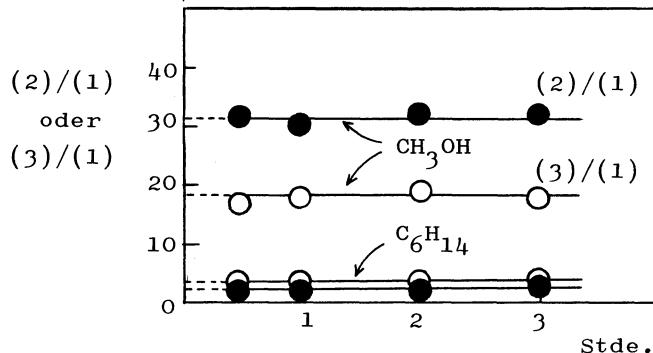


Abb. 3 Reaktionszeiteinfluss auf die Produktverteilungen bei der Reaktion von Acrylnitril an Cyclopentadien in Methylalkohol und in n-Hexan

- 4) Die Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgte mit einem JEOL-Gerät PS-100 in CC_l₄ (TMS als innerer Standard), während die Massenspektren mit einem JEOL-Gerät JMS-01SG aufgenommen wurden (75 eV).
 5) Shimazu-Gerät GC-3AF mit Flammenionisationsdetektor; Säulenfüllung: PEG 6000 10wt%; Säulendimension: 3m × 3mm²; Trägergas: Stickstoff.
 6) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, und F. Bohlmann, Ann., 661, 1 (1963).
 7) E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3253, 3261, 3267 (1958).
 8) S. G. Smith, A. H. Fainberg, und S. Winstein, ibid., 83, 618 (1961).
 9) S. Brownstein, Can. J. Chem., 38, 1590 (1960).
 10) H. F. Herbrandson und F. R. Neufeld, J. Org. Chem., 31, 1140 (1966).
 11) C. Reichardt, Angew. Chem., 77, 30 (1965).

(Eingegangen am 3. Februar)