

ZUR HALOGENADDITION AN CYCLOPENTADIEN

G. HEUBLEIN und M. HELBIG

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 4 April 1973; Received in the UK for publication 5 June 1973)

Zusammenfassung—Für die elektrophile Halogenaddition an Cyclopentadien konnten mit Hilfe der Hochfrequenztitration Leitfähigkeitseffekte in polaren Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen nachgewiesen werden. Aus der Grösse der Leitfähigkeitsänderungen und im Falle der Bromaddition aus der Produktanalyse ergeben sich Hinweise über die Natur der Zwischenstufe und die Rolle des Gegenions bei der Konkurrenz zwischen Additions- und Polymerisationsreaktion.

Abstract—By means of high frequency titration, the effects of conductivity for the intermediates of electrophilic addition of halogen to cyclopentadiene in different solvents and solvent mixtures have been determined. Based on the change of conductivity and in the case of the addition of bromine derived from the analysis of products, the experiments characterizes the intermediate state and the function of counter-ion in the concurrence-reactions of addition and polymerization.

Cyclopentadien reagiert sehr leicht mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod sowie auch mit den Interhalogenen. Dabei ist in Abhängigkeit vom eingesetzten Halogen neben der Additionsreaktion die mehr oder weniger starke Konkurrenz einer Polymerisationsreaktion zu beobachten. Während bei der Umsetzung mit Chlor und Brom die Addition überwiegt, läuft bei der Umsetzung mit Jod vorwiegend eine Polymerisation des Cyclopentadiens ab. Die Reaktion mit Jodchlorid nimmt eine Zwischenstellung ein. Vergleichende Leitfähigkeitsmessungen der einzelnen Systeme in Methylenchlorid bzw. Methylenchlorid-Nitromethan-Gemischen als Lösungsmittel bei 20°C verdeutlichen diese Verhältnisse.

Abb 1 zeigt den in verschiedenen Methylenchlorid-Nitromethan-Gemischen beobachteten Verlauf der Leitfähigkeit während der Umsetzung des Cyclopentadiens mit Chlor. Es ist zu erkennen, dass in reinem Methylenchlorid bei der Vereinigung der Reaktanden (das Halogen wurde stets im Lösungsmittel vorgelegt) keine Leitfähigkeitsänderung eintritt, obwohl die Additionsreaktion ausserordentlich schnell abläuft. Wird jedoch die Polarität des Lösungsmittels durch Zusatz von Nitromethan erhöht, so erfolgt sofort nach der Zugabe des Cyclopentadiens in Abhängigkeit vom Nitromethananteil ein mehr oder weniger starker Leitfähigkeitsanstieg auf einen konstant bleibenden Wert.

Die Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, dass neben geringen Mengen Eliminierungsprodukt vorwiegend das Additionsprodukt entstanden war und dass die nach dem Anfangsanstieg konstant bleibende Leitfähigkeit offenbar vom eliminierten Chlorwasserstoff herrührt. Entsprechend den in Abb 1 gezeigten Leitfähigkeitsanstiegen

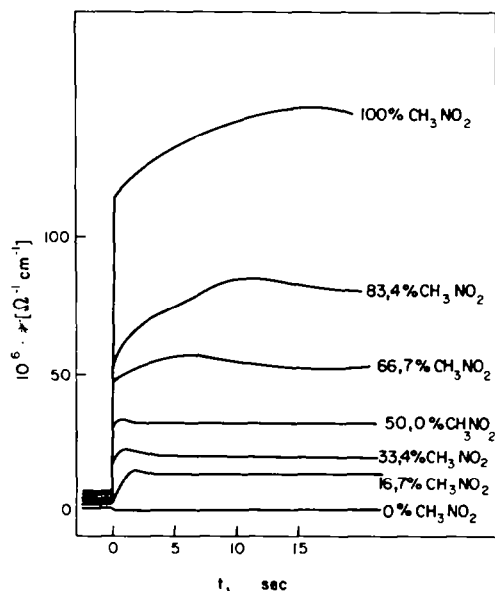


Abb 1. Verlauf der Leitfähigkeit bei der Addition von Chlor an Cyclopentadien im Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$.

erhöhte sich der Anteil der Eliminierungsreaktion an der Gesamtreaktion mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels. Die Beteiligung der Polymerisation war verschwindend gering und lediglich im Falle der Verwendung von reinem Nitromethan als Lösungsmittel durch eine leichte Trübung bei der Fällung mit Methanol nachweisbar.

Die Umsetzung des Cyclopentadiens mit Brom erfolgt wesentlich langsamer und die Leitfähigkeitsmessungen lassen differenziertere

Aussagen zu. In Abb 2 ist zu erkennen, dass bei der Zugabe des Cyclopentadiens zur Brom-Lösung in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels mehr oder weniger hohe Leitfähigkeitspeaks entstehen, die auf die Bildung einer polaren Zwischenstufe während der Bromaddition hinweisen.^{1,2,3} Es wird deutlich, dass die Ladungstrennung in dieser Zwischenstufe mit zunehmender Solvataion ansteigt. Abb 2 ist weiterhin zu entnehmen, dass bei hohen Nitromethan-Anteilen des Lösungsmittels sofort nach dem erfolgten Leitfähigkeitsabfall die Leitfähigkeit wieder ansteigt, was auf eine mögliche Eliminierung bzw. Polymerisation hindeutet. Tatsächlich lassen sich als Nebenprodukt der Bromierung geringe Mengen eines polymeren Produktes nachweisen. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels steigt die Beteiligung der Polymerisation an der Gesamtreaktion.

In Tabelle 1 sind die IR-spektroskopisch ermittelten 1,2- bzw. 1,4-Anteile des Dibromproduktes in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel angegeben.

Insgesamt zeigt die Tabelle ein Überwiegen des 1,4-Anteils, was auf die aus sterischen Gründen begünstigte Angriffsmöglichkeit für das Br^\ominus -Anion in der 4-Position hinweist. Dieser Einfluss wird besonders in den wenig solvatisierenden Lösungsmitteln (Hexan, CCl_4 , Toluol) durch den deutlich verringerten 1,2-Anteil bemerkbar. In den polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, Nitromethan) führt die stärkere Ladungstrennung im Zwischenzustand der elektrophilen Reaktion zu einer geringeren Spezifität und der 1,2-Anteil nimmt zu. Interessanterweise wird auch in den wenig polaren Lösungsmitteln HCCl_3 und CS_2 ein relativ hoher 1,2-Anteil gefunden, der wahrscheinlich dem Akzeptorcharakter beider Lösungsmittel zuzuschrei-

Tabelle 1. IR-spektroskopisch ermittelte Anteile von *trans*-1,2-Dibromcyclopenten (548 cm^{-1} ; 680 cm^{-1}) und *cis*-1,4-Dibromcyclopenten (643 cm^{-1}) in verschiedenen Lösungsmitteln⁷

Lösungsmittel	Dibromprodukt	
	<i>trans</i> -1,2-Anteil (%)	<i>cis</i> -1,4-Anteil (%)
Chloroform	34	63
Schwefelkohlenstoff	38	53
Tetrachlorkohlenstoff	25	47
Hexan	27	50
Toluol	21	50
Acetonitril	37	60
Nitromethan	34	50
Schwefeldioxid-flüss.	9	10

ben ist. Dadurch wird eine spezifische Anionsolvataion bewirkt und somit ebenfalls die Ladungsseparation erhöht. Die Verstärkung dieses Effektes in dem starken Akzeptorlösungsmittel SO_2 führt schliesslich dazu, dass die Bromaddition der überwiegenden kationischen Cyclopentadienpolymerisation unterliegt.⁶

Bei der Umsetzung des Cyclopentadiens mit Jod wird die Polymerisation zur vorherrschenden Reaktion. Wie Abb 3 zeigt, läuft die Polymerisation bereits in Methylenchlorid unter deutlichem Leitfähigkeitsanstieg ab; bei Verwendung von Methylenchlorid-Nitromethangemischen erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft. Bei Verwendung eines Gemisches mit etwa 66% Nitromethan zeigt die Polymerisation einen ähnlich steilen Leitfähigkeitsverlauf, wie er bereits bei der Polymerisation des Isobutylvinyläthers mit Jod bei Temperaturen über 0°C beobachtet werden konnte.⁴ Es erfolgt jedoch keine Aufspaltung in

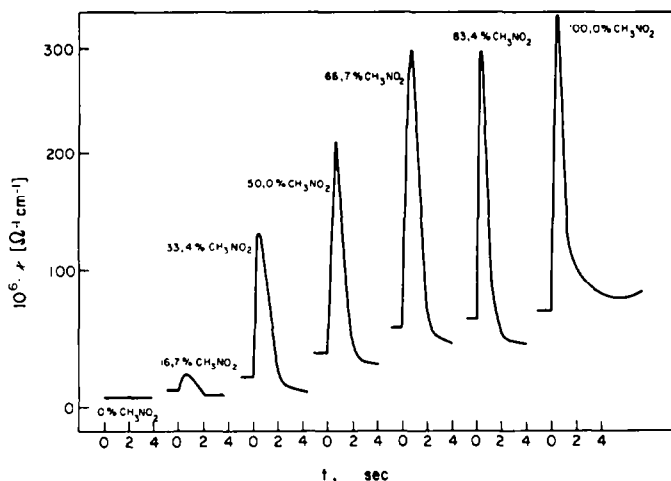


Abb 2. Verlauf der Leitfähigkeit bei der Addition von Brom an Cyclopentadien im Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$.

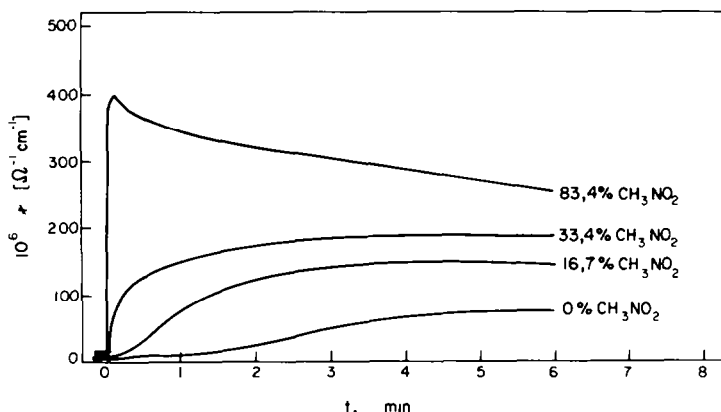


Abb 3. Verlauf der Leitfähigkeit während der Reaktion von Jod mit Cyclopentadien im Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$.

Phasen unterschiedlicher Leitfähigkeit, wie sie dort bei niedrigen Temperaturen auftreten, sondern Initiierung, Wachstum und Abbruch laufen im Mittel nebeneinander ab, so dass ein stetiger Leitfähigkeitsanstieg während der Polymerisation resultiert.

Diese Aussage lässt sich in Abb 4 verdeutlichen. Hier wurde neben der Messung der Leitfähigkeit eine thermometrische Verfolgung des Umsatzes vorgenommen. Es ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit annähernd synchron mit der Reaktionswärme ansteigt. Versuche, durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung des Leitfähigkeitsverlaufes zu erreichen, schlugen fehl, da bereits bei -20°C die Polymerisation nicht mehr abläuft.

Ein abweichendes Verhalten ergab die Umsetzung des Cyclopentadiens mit Jodchlorid. In Methylenchlorid zeigt die Reaktion einen der Umsetzung mit Jod ähnlichen, jedoch deutlich langsameren Anstieg der Leitfähigkeit (Abb 5). Bei Verwendung von Methylenchlorid-Nitromethan-Gemischen hat bereits die Lösung des Interhalo-

gens eine hohe Leitfähigkeit. Das weist darauf hin, dass in einem stark solvatisierenden Lösungsmittel die polare Jodchlorid-Molekel bereits stark ladungsgetrennt vorliegt, sich also in einem Zustand befindet, der im Falle des Broms erst durch die Reaktion mit dem Olefin erreicht wird und dort die in Abb 2 gezeigten Leitfähigkeitspeaks hervorruft. Das erklärt, dass hier bei der Zugabe des Olefins lediglich ein Leitfähigkeitsabfall erfolgt. Der anschließende langsame Anstieg weist auf die mögliche Eliminierung von Halogenwasserstoff sowie auf die Polymerisation hin. Dabei ist nicht auszuschließen, dass geringe Mengen an freiem Jod als Katalysator für die Polymerisation wirken.

Die genannten Ergebnisse zeigen, in welcher Weise der Verlauf der Umsetzung von Halogenen mit Cyclopentadien von der Art des Halogens und insbesondere von der Art des intermediär entstandenen Halogenanions beeinflusst wird.

Das im 1. Schritt der Reaktion gebildete Halogen-carboniumion kann gemäss 1 unter Addition des Anions zum Dihalogenprodukt oder unter Eliminierung zum Halogenolefin weiterreagieren.

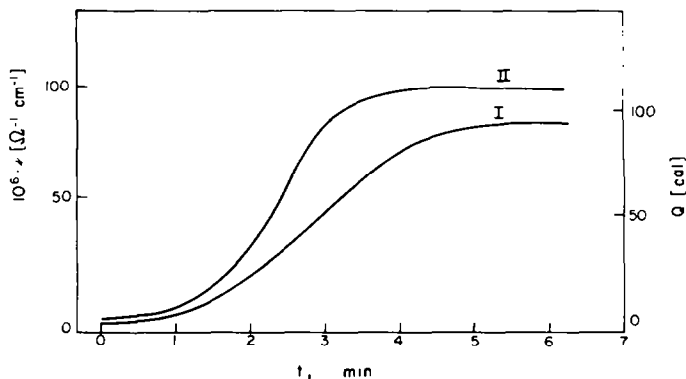


Abb 4. Leitfähigkeit (I) und Reaktionswärme (II) bei der Polymerisation des Cyclopentadiens mit Jod in CH_2Cl_2 .

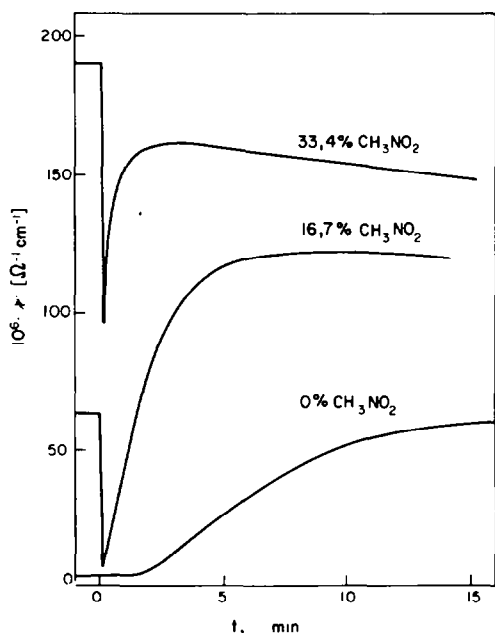
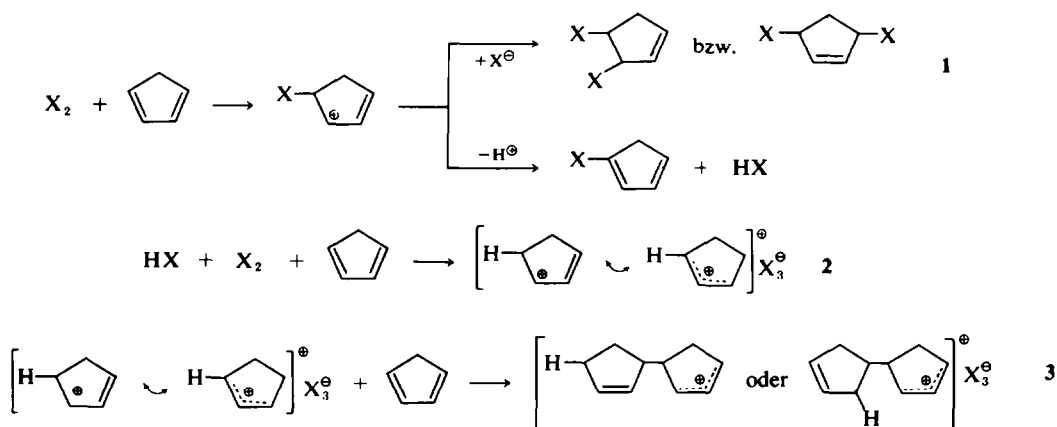


Abb 5. Verlauf der Leitfähigkeit während der Reaktion des Cyclopentadiens mit Jodchlorid im Lösungsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{NO}_2$.

Wird die Reaktivität des Anions vermindert, z.B. durch Solvation oder durch Bildung stabiler X_3^- -Anionen, so kann es zum Angriff des Halogen-carboniumions bzw. des nach 2 entstandenen Carbo-niumions auf das Olefin und damit zur Polymerisa-tion (3) kommen.

Ein solcher Verlauf sollte bei der Umsetzung mit Jod vorherrschend sein, während im Falle der Ha-logene Chlor und Brom, die keine oder eine sehr ge-ringe Neigung zur Bildung von Cl_3^- - bzw. Br_3^- -Ionen besitzen, die Additionsreaktion überwiegt. Das wird auch dadurch unterstützt, dass in Gegen-wart einer geringen Menge Silberhexafluoroantimo-nat AgSbF_6 unabhängig von der Art des Halogens

in jedem Fall eine heftige Polymerisation abläuft, die selbst in Methylenchlorid und noch bei -80°C zu einem starken Ansteigen der Leitfähigkeit führt. Infolge der Bindung der Halogenanionen durch Ag^+ wirkt in jedem Falle nur das stabile SbF_6^- als Gegenion, womit der vorrangige Ablauf einer katio-nischen Polymerisation des Cyclopentadiens verständlich ist.⁶

EXPERIMENTELLES

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden nach dem Prinzip der Hochfrequenztitration mit der bereits beschriebenen Apparatur durchgeführt.^{4,5} Die Reaktanden wurden in fol-genden Konzentrationen eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 [\text{Cyclopentadien}] &= 2.02 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l} \\
 [\text{Cl}_2] &= 1.31 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l} \\
 [\text{Br}_2] &= 1.31 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l} \\
 [\text{J}_2] &= 1.88 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l} \\
 [\text{JCl}] &= 1.88 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l} \\
 [\text{AgSbF}_6] &= 8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}
 \end{aligned}$$

Zur Feststellung, ob bei der Halogenaddition eine Poly-merisationsreaktion parallel verläuft, wird die Reaktionslösung mit dem mehrfachen Volumen einer am-moniakalischen Methanollösung versetzt, wobei das Poly-mere ausfällt. Bei stärkerer Niederschlagsbildung konnte das Polymere separiert und gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zur Durchführung der Bromaddition an Cyclo-pentadien wurde folgendermassen verfahren: In 60 ml des jeweiligen Lösungsmittels (vergl. Tabelle 1) wurden 5 ml frisch destilliertes Cyclopentadien gelöst und auf etwa -20°C konstant gehalten. Dazu werden innerhalb 15–20 Minuten eine Lösung von 3 ml Brom in 10 ml Lösungsmittel unter Rühren zugegropft. Nach Beendi-gung der Reaktion fügt man zur Beseitigung von überschüssigem Brom 1 ml Pyridin zu. Schliesslich ver-setzt man die Reaktionslösung bei 0°C der Reihe nach mit 1 ml Essigsäure (60%ig) und dann einer Lösung von 1 g CaCl_2 in 10 ml H_2O . Nach Abtrennung der organischen Phase wird diese über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei möglichst niedri-ger Temperatur (um 0°C) abdestilliert.

Die Bestimmung der 1,2- bzw. 1,4-Strukturanteile bei der Bromaddition erfolgte IR-spektroskopisch an Hand von Eichkurven. Für *trans*-1,2-Dibromcyclopenten wur-

den die Banden bei 548 cm^{-1} und 680 cm^{-1} verwendet. Zur Bestimmung des *cis*-1,4-Dibromcyclopentens eignete sich die Bande bei 643 cm^{-1} .⁷ Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena.

Danksagung—Frau B. Heublein und Frl. E. Brendel danken wir für die experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- ¹G. Heublein und P. Umbreit, *Tetrahedron* **24**, 4733 (1968)
- ²G. Heublein und I. Koch, *Z. Chem.* **9**, 28 (1969)
- ³G. Heublein: *Ibid.* **9**, 281 (1969)
- ⁴G. Heublein und M. Helbig, *J. prakt. Chem.* **314**, 1 (1972)
- ⁵M. Helbig: Dissertation, Friedrich-Schiller-Univers. Jena, 1971
- ⁶G. Heublein und B. Adelt, *Plaste und Kautschuk* **19**, 728 (1972)
- ⁷W. G. Young, S. Winstein und N. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4338 (1956)