

JÜRGEN SAUER, HUBERT WIEST<sup>1)</sup> und ALBRECHT MIELERT

Eine Studie der DIELS-ALDER-Reaktion, I

Die Reaktivität von Dienophilen gegenüber Cyclopentadien  
und 9.10-Dimethyl-anthracen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juni 1964)

Die Additions-geschwindigkeiten verschiedener Dienophile an Cyclopentadien und 9.10-Dimethyl-anthracen werden in wasserfreiem Dioxan als Solvens durch kinetische Messungen ermittelt und in Hinsicht auf den Mechanismus der DIELS-ALDER-Reaktion diskutiert.

Seit der bereits klassischen Studie von O. DIELS und K. ALDER<sup>2)</sup> haben die nach ihren Entdeckern benannten DIELS-ALDER-Additionen sowohl in präparativer<sup>3)</sup> als auch mechanistischer<sup>4,5)</sup> Hinsicht immer wieder das Interesse auf sich gezogen. Die kinetischen Untersuchungen von A. WASSERMANN und Mitarbeitern<sup>6)</sup> und G. B. KISTIAKOWSKI<sup>7)</sup> erlaubten bereits wichtige mechanistische Rückschlüsse, wenngleich noch keine Entscheidung<sup>4,5)</sup>. Weitere kinetische Studien<sup>8)</sup> wandten sich lediglich Teilproblemen zu, z. B. der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ( $RG$ ) von Kernliganden in *p*-substituierten 1-Phenyl-butadienen und Phenylpropionsäureestern oder der Reaktivitätsfolge von Dienen gegenüber Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen. Ein Aktivitätsvergleich zwischen den von den einzelnen Autoren verwendeten Dienen und Dienophilen war wegen der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen meist nicht möglich. Wir haben deshalb 1960 mit einer systematischen kinetischen Studie der DIELS-ALDER-Reaktion begonnen<sup>9)</sup>; über den Reaktivitätsvergleich einer Reihe von Dienophilen gegenüber Cyclopentadien und 9.10-Dimethyl-anthracen wird in dieser Arbeit berichtet.

## A. METHODIK DER KINETISCHEN MESSUNGEN UND STRUKTUR DER REAKTIONSPRODUKTE

*Cyclopentadien* und *9.10-Dimethyl-anthracen* sowie eine Reihe der in Tab. 1 und 2 aufgeführten Dienophile weisen charakteristische Absorptionsbanden im nahen UV-Bereich auf, die

1) Aus der Dissertat. H. WIEST, Univ. München 1963.

2) Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 [1928].

3) K. ALDER, in „Präparative Organische Chemie“ Teil II, S. 125, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1953; K. ALDER, in *Experientia Supplementum II*, S. 86, Birkhäuser Verlag, Basel 1955.

4) R. B. WOODWARD und T. J. KATZ, *Tetrahedron* [London] **5**, 70 [1959].

5) J. A. BERSON und A. REMANICK, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4947 [1961].

6) A. WASSERMANN, *J. chem. Soc. [London]* **1942**, 612; B. EISLER und A. WASSERMANN, ebenda **1953**, 979, 1943 und viele frühere Arbeiten.

7) G. B. KISTIAKOWSKI und J. R. LACHER, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 123 [1936]; G. B. KISTIAKOWSKI und W. W. RANSOM, *J. chem. Physics* **7**, 725 [1939].

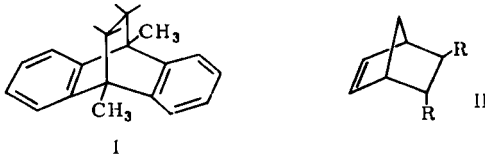
8) Z. B. E. J. DE WITT, C. T. LESTER und G. A. ROPP, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2101 [1956]; I. BENGHIAT und E. I. BECKER, *J. org. Chemistry* **23**, 885 [1958]; D. CRAIG, J. J. SHIPMAN und R. B. FOWLER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2885 [1961]; C. A. STEWART, *J. org. Chemistry* **28**, 3320 [1963].

9) J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT, *Z. Naturforsch.* **17b**, 203 [1962]; J. SAUER, D. LANG und H. WIEST, ebenda **17b**, 206 [1962]; J. SAUER, D. LANG und A. MIELERT, *Angew. Chem.* **74**, 352 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 268 [1961]; J. SAUER und H. WIEST, *Angew. Chem.* **74**, 353 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 269 [1961].

bei der Adduktbildung verschwinden. Es bot sich somit eine *spektroskopische Konzentrationsbestimmung* der Komponenten für das kinetische Studium der untersuchten DIELS-ALDER-Reaktionen an. Sehr rasch ablaufende Umsetzungen konnten dabei direkt in  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  molarer Lösung in thermostatisierten Meßküvetten verfolgt werden, bei langsameren Reaktionen nahmen wir die Konzentrationsbestimmung nach Verdünnen der Reaktionsproben vor. Die Reproduzierbarkeit der  $k_2$ -Werte lag in der Regel innerhalb von  $\pm 2-3\%$ .

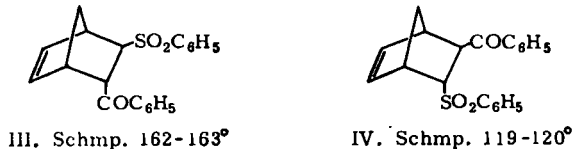
Die in den Tab. 1 und 2 enthaltenen, vorteilhaft in Dioxan als Solvens studierten Kinetiksysteme wurden zur strukturellen Sicherung der Reaktionsprodukte auch im präparativen Maßstab unter möglichst kinetikähnlichen Bedingungen untersucht.

Die Addukt-Struktur I, einer Anlagerung des Dienophils in den Positionen 9 und 10 des Anthracen-Systems entsprechend, ließ sich für die *1:1-Additionsverbindungen des 9,10-Dimethyl-anthracens* eindeutig spektroskopisch beweisen. Die charakteristischen Absorptionsbanden des Anthracen-Derivats sind in den Addukten verschwunden, deren Spektren ( $\epsilon_{208-212} = 30000-40000$ ,  $\epsilon_{250-270}$  etwa 1000 mit Feinstruktur) dem des *o*-Xylols ähneln. Die auch theoretisch unwahrscheinlichere<sup>10)</sup> Addition der Dienophile in 1,4-Position des Anthracens wird durch das Fehlen des Naphthalin-Chromophors in den Addukt-Spektren ausgeschlossen.



Die Vereinigung des *Cyclopentadiens* mit *trans*-Dienophilen  $RCH=CHR$  führt zu strukturell und konfiguratив eindeutig Derivaten II des Bicycloheptens, das durch die Additionen der winkelgespannten Doppelbindung<sup>11)</sup> leicht diagnostiziert werden kann. Die Reaktion mit unsymmetrischen *trans*-Dienophilen  $RCH=CHR'$  dagegen sollte zu Isomergemischen führen. H. R. SNYDER und D. P. HALLADA<sup>12)</sup> isolierten aus *trans*-1-Benzoyl-2-benzolsulfonyl-äthylen und Cyclopentadien in 96-proz. Ausbeute ein öliges 1:1-Rohaddukt, dessen Einheitlichkeit durch die Bildung nur eines Dinitrophenylhydrazons gesichert schien.

Wir konnten das Rohaddukt mit Methanol zur Kristallisation bringen und in zwei Isomere mit Schmp.  $162-163^\circ$  bzw.  $119-120^\circ$  im ungefähren Verhältnis 25 : 75 auftrennen. Nur das tieferschmelzende Isomere lieferte das von SNYDER und HALLADA beschriebene Dinitrophenylhydrazon. Wir ordnen den beiden isomeren Addukten die Strukturen III und IV zu. Das Unvermögen von III, ein Dinitrophenylhydrazon



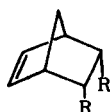
<sup>10)</sup> Siehe bei A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

<sup>11)</sup> K. ALDER und G. STEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **485**, 211 [1931].

<sup>12)</sup> *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5595 [1952].

zu bilden, findet vermutlich in der stärkeren sterischen Abschirmung der *endo*-Benzoylgruppe seine Erklärung. Das DIELS-ALDER-Addukt Vd aus Cyclopentadien und *cis*-Dibenzoyläthylen (s. u.) liefert mit Dinitrophenylhydrazin kein definiertes Produkt. Von den konfigurativen gesicherten 5-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptenen-(2) reagiert unter Standardbedingungen das *exo*-Isomere wesentlich rascher mit dem Ketonreagenz als die *endo*-Verbindung; Übersättigungsphänomene vermögen die unterschiedliche Reaktivität dieser beiden Isomeren nicht zu erklären. Auch die Kernresonanzspektren stehen mit den Strukturvorschlägen III und IV im Einklang<sup>13)</sup>.

Der praktisch stereoselektive Verlauf der Addition von *cis*-1,2-disubstituierten Dienophilen an Cyclopentadien zum *endo*-Addukt V<sup>14)</sup> konnte jüngst für die Anlagerung des Maleinsäureanhydrids zum Addukt Va durch titrimetrische Jodlactonisierung erneut bestätigt werden<sup>15)</sup>. Die bevorzugte Bildung des *endo*-Isomeren<sup>16)</sup> wurde auch für die Anlagerung des Maleinsäuredinitrils berichtet; in 94-proz. Ausbeute entstand bei 40° ohne Lösungsmittel das Addukt Vb mit Schmp. 155–156.5°<sup>17)</sup>.

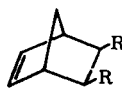


Va: R-R = CO-O-CO

b: R = CN

c: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

d: R = COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



VIa: R = CN

b: R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

In Dioxan dagegen resultierte bei 20° ein Gemisch zweier isomerer 1:1-Additionsverbindungen mit Schmp. 155–156° bzw. 108–110°. Das tieferschmelzende gab sowohl mit dem konfigurativen gesicherten<sup>17)</sup> Vb als auch mit dem Addukt II (R = CN) aus Cyclopentadien und Fumarsäuredinitril eine Schmelzpunktsdepression; man hat ihm wohl die Formel VIa mit *cis*-*exo*-Konfiguration zuzuschreiben. Der Vergleich des Kernresonanzspektrums mit denen strukturell gesicherter Bicyclohepten-Abkömmlinge<sup>13)</sup> unterstützt diese Zuordnung. Die quantitative Auswertung des NMR-Spektrums sowie eine quantitative IR-Analyse (als Preßling) zeigten, daß Vb und VIa im Verhältnis 76 : 24 (Fehlergrenze ±3%) entstehen.

Auch die Vereinigung des Cyclopentadiens mit Maleinsäuredimethylester verlief sterisch nicht einheitlich. Die quantitative Auswertung des Kernresonanzspektrums<sup>13)</sup> des Rohaddukts und ein Vergleich mit den über die reinen *endo*-*exo*-isomeren Maleinsäureanhydrid-Addukte des Cyclopentadiens gewonnenen Isomeren Vc und VIb zeigten, daß die *endo*-Addition des Maleinesters vor der *exo*-Anlagerung mit 77 : 23 (Fehlergrenze ±2–3%) den Vorzug genießt.

Alle Versuche, in den praktisch quantitativ zugänglichen Rohaddukten des *cis*-Dibenzoyläthylens, *cis*-Bis-benzolsulfonyl-äthylens und *cis*-Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylens an Cyclopentadien durch Kristallisation, NMR- oder IR-Spektroskopie Stereoisomere nachzuweisen, blieben erfolglos. Die *endo*-Struktur von Vd konnte bewiesen werden. Das strukturell gesicherte DIELS-ALDER-Addukt VII aus Dibenzoyl-

<sup>13)</sup> Die Diskussion der Kernresonanzspektren erfolgt zusammen mit der von Spektren strukturell und konfigurativen gesicherter Bicyclo[2.2.1]hepten-Derivate an anderer Stelle.

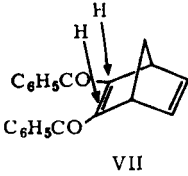
<sup>14)</sup> K. ALDER und G. STEIN, *Angew. Chem.* **50**, 510 [1937].

<sup>15)</sup> H. STOCKMANN, *J. org. Chemistry* **26**, 2025 [1961].

<sup>16)</sup> J. G. MARTIN und R. K. HILL, *Chem. Reviews* **61**, 537 [1961].

<sup>17)</sup> A. T. BLOMQUIST und E. C. WINSLOW, *J. org. Chemistry* **10**, 149 [1945].

acetylen und Cyclopentadien ging nämlich bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2 Moläquiv. Wasserstoff in das auch aus Vd durch Anlagerung von 1 Moläquiv. Wasserstoff erhaltene Hydrierungsprodukt über.



Die gespannte Doppelbindung nimmt wie bei anderen Additionsreaktionen den Wasserstoff in den *exo*-Positionen auf; damit ist die *endo*-Anordnung der Benzoylreste in Vd gesichert. Die *endo*-Konfiguration der Reste R in den übrigen Additionsverbindungen V des Cyclopentadiens an *cis*-Dienophile beruht auf einem, allerdings durch viele Literaturbeispiele gesicherten, Analogieschluß.

Acrylsäuremethylester und Acrylnitril ergaben mit Cyclopentadien *endo-exo*-Isomerengemische<sup>18)</sup>. Die *endo*-Anlagerung ist beim Ester mit 75 : 25 bevorzugt, beim Acrylnitril nähert man sich mit *endo* : *exo* = 60 : 40 beinahe dem statistischen Wert.

2,2-Dichlor-tetrafluorocyclobutanon nahm als einziges Dienophil Cyclopentadien an der C=O-Heteromehrfachbindung auf<sup>19)</sup>.

#### B. ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN

Die in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten (*RG*-Konstanten) bei 20 bzw. 130° wurden nur in den wenigsten Fällen aus den Aktivierungsparametern durch Extrapolation errechnet. Bei den Systemen 10, 14 und 21–23 der Tab. 1 beziehen sich die *RG*-Konstanten auf die zum Isomerengemisch (s. S. 3184–3186) führende Reaktion. Die 6–9 Zehnerpotenzen überstreichenden *RG*-Konstanten erlauben, folgende Charakteristika der Dienophil-Aktivitätsfolge herauszustellen:

1) Jegliche Konjugation der Dienophil-Doppelbindung mit elektronenanziehenden Substituenten hat einen Anstieg der *RG*-Konstanten zur Folge. Eine Häufung solcher aktivierender Gruppen im Dienophil steigert in der Regel die Reaktivität weiter; umgekehrt hemmen elektronenspendende Substituenten.

2) *cis-trans*-isomere Dienophilenpaare (Tab. 1, Nr. 6 und 13, 11 und 20, 16 und 23; Tab. 2, Nr. 8 und 21, 5 und 7) zeigen unterschiedliches Additionsvermögen. Entgegen der Erwartung<sup>20)</sup> weisen die *trans*-Verbindungen teilweise erheblich höhere Aktivität auf<sup>21)</sup>.

3) Doppelbindungs-Dienophile erweisen sich den Dreifachbindungs-Dienophilen überlegen (s. Tab. 1, Nr. 16 und 18; Tab. 2, Nr. 8 und 12, 13 und 17).

4) Der Einfluß der Methylgruppen in offenkettigen Dienophilen ist bemerkenswert von der Stellung der Alkylfunktion abhängig (Tab. 2, Nr. 11, 15 und 23 bzw. 13, 16 und 25). Die Einführung einer  $\alpha$ -Methylgruppe im Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester verlangsamt die Addition um den Faktor 5–7, die einer  $\beta$ -Methylfunktion senkt die *RG*-Konstante auf  $1/140$  des Wertes der methyfreien Verbindung.

<sup>18)</sup> A. C. COPE, E. CIGANEK und N. A. LE BEL, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2799 [1959]; K. ALDER, K. HEIMBACH und R. REUBKE, Chem. Ber. **91**, 1516 [1958].

<sup>19)</sup> D. C. ENGLAND, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2205 [1961].

<sup>20)</sup> Eine Literaturzusammenfassung bieten R. HUISGEN, H. J. STURM und H. WAGENHOFER, Z. Naturforsch. **17b**, 202 [1962].

<sup>21)</sup> Eine ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Additions-geschwindigkeit geometrisch isomerer Dienophile erfolgt im Zusammenhang mit weiteren Daten für 2,3-Dimethylbutadien und dem Einfluß der AlCl<sub>3</sub>-Katalyse in der nachstehenden Arbeit.

Tab. 1. Umsetzung verschiedener Dienophile mit Cyclopentadien in Dioxan

Nr.	Dienophil	$10^6 \cdot k_2$ (20°) (l/Mol·sec)	$E_A$ a)	log $A$	$\Delta H^{\ddagger a)}$	$\Delta S^{\ddagger}$
1	Tetracyanäthylen	~43000000	—	—	—	—
2	Fumarsäuredichlorid	~5000000	—	—	—	—
3	Tricyanäthylen	~4800000	—	—	—	—
4	2.2-Dichlor-tetrafluor- cyclobutanon	1300000 <sup>b)</sup>	—	—	—	—
5	1.1-Dicyan-äthylen	455000	—	—	—	—
6	<i>trans</i> -1.2-Bis-benzol- sulfonyl-äthylen	115000	8.4	5.34	7.8	-36
7	<i>N</i> -Phenyl-maleinimid	70500	8.1	4.86	7.5	-38
8	Maleinsäureanhydrid	55600	8.9	5.40	8.3	-36
9	<i>N</i> -Methyl-maleinimid	39500	9.3	5.57	8.6	-35
10	<i>trans</i> -1-Benzoyl-2-benzol- sulfonyl-äthylen	27500 <sup>c)</sup>	8.8	5.03	8.3	-37
11	<i>trans</i> -1.2-Dibenzoyl- äthylen	13600	9.4	5.16	8.9	-37
12	<i>p</i> -Benzochinon	8970	9.8	5.26	9.1	-37
13	<i>cis</i> -1.2-Bis-benzol- sulfonyl-äthylen	1940	11.1	5.54	10.8	-34
14	Maleinsäuredinitril	910 <sup>c)</sup>	11.4	5.42	10.8	-35
15	Fumarsäuredinitril	806	12.6	6.29	11.6	-33
16	Fumarsäuredimethylester	742	11.7	5.62	11.2	-35
17	Dibenzoylacetylen	~690	—	—	—	—
18	Acetylendicarbonsäure- dimethylester	313	13.8	6.82	13.2	-29
19	Cyclopenten-(1)-dion-(3.5)	~180	~13	~6.0	~12.5	~-30
20	<i>cis</i> -1.2-Dibenzoyl-äthylen	66.6	12.3	4.99	11.5	-38
21	Acrylsäuremethylester	11.8 <sup>c)</sup>	14.9	6.16	14.3	-32
22	Acrylsäurenitril	10.4 <sup>c)</sup>	—	—	—	—
23	Maleinsäuredimethylester	6.28 <sup>c)</sup>	14.6	5.72	14.1	-34
24	Cyclopentadien	0.94	17.3	6.85	16.6	-29

a) In kcal/Mol. b) Methylenchlorid als Lösungsmittel.

c) Die  $RG$ -Konstanten sind nicht bezüglich auftretender Isomerenmische korrigiert.

5) Die Änderungen in den Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren vorwiegend aus den Unterschieden in der Aktivierungsenergie  $E_A$  bzw. -enthalpie  $\Delta H^{\ddagger}$ . Der Häufigkeitsfaktor  $A$  bzw. sein Logarithmus sowie die  $A$  parallel gehende Aktivierungsentropie  $\Delta S^{\ddagger}$  zeigen relativ konstante und zwar charakteristisch kleine bzw. stark negative Werte.

#### C. DISKUSSION DER KINETISCHEN DATEN

Mechanistisch bieten sich für die Schließung der beiden Bindungen zwischen Dien und Dienophil mehrere Möglichkeiten an. Sie können einmal gleichzeitig im Rahmen eines *Mehrzentrenmechanismus* geknüpft werden (Weg  $A$  im nachstehenden Formelschema). Das resultierende eingipfelige Energieprofil ist völlig dem aliphatischer  $S_N2$ -Reaktionen analog.

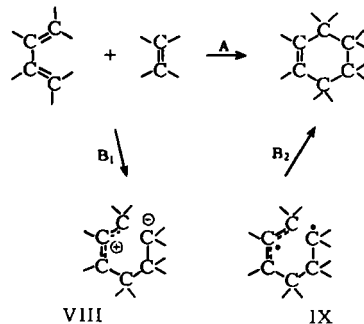
Erfolgt die Bildung der zwei Bindungen dagegen im zeitlichen Nacheinander in zwei getrennten Folgeschritten  $B_1$  und  $B_2$ , so wird eine *Zwischenstufe* durchlaufen; diese kann, je

Tab. 2. Umsetzung verschiedener Dienophile mit 9,10-Dimethyl-anthracen in Dioxan

Nr.	Dienophil	$10^6 \cdot k_2$ (130°) (l/Mol·sec)	$E_A^a$	$\log A$	$\Delta H^+ a$	$\Delta S^+$
1	Maleinsäureanhydrid	1410000	10.9	6.04	10.2	-33
2	Fumarsäuredichlorid	~300000 <sup>b</sup>	~8.5	~4.1	~8.0	~-42
3	Fumarsäuredinitril	45 300	12.3	5.35	11.6	-36
4	Maleinsäuredinitril	43 500	12.4	5.36	11.8	-36
5	<i>trans</i> - $\beta$ -Cyan-acryl- säuremethylester	8 400	—	—	—	—
6	Citraconsäureanhydrid	7 380	12.8	4.79	11.9	-39
7	<i>cis</i> - $\beta$ -Cyan-acryl- säuremethylester	4 200	—	—	—	—
8	Fumarsäuredimethylester	2 150	13.2	4.50	12.5	-40
9	Fumarsäurediäthylester	1 600	—	—	—	—
10	Acrylsäurephenylester	1 520	—	—	—	—
11	Acrylsäurenitril	1 450	15.8	5.73	15.0	-35
12	Acetylendicarbonsäure- dimethylester	1 400	14.1	4.82	13.6	-38
13	Acrylsäuremethylester	718	15.5	5.25	15.0	-36
14	<i>p</i> -Nitro-styrol	602	—	—	—	—
15	Methacrylsäurenitril	205	16.8	5.44	16.1	-36
16	Methacrylsäuremethylester	148	15.8	4.76	15.0	-39
17	Propiolsäuremethylester	113	16.8	5.15	15.8	-38
18	Styrol	70	17.9	5.56	17.2	-35
19	<i>p</i> -Methoxy-styrol	50	—	—	—	—
20	Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)	36	—	—	—	—
21	Maleinsäuredimethylester	20.5	18.8	5.53	18.0	-35
22	Zimtsäuremethylester	20	—	—	—	—
23	Crotonsäurenitril	11	—	—	—	—
24	Cyclopenten	7.8	17.6	4.44	16.5	-41
25	Crotonsäuremethylester	5.0	19.8	5.44	19.1	-36

a) In kcal/Mol. b)  $k_2$ -Wert wurde aus den zwischen 20–40° bestimmten Aktivierungsparametern errechnet.

nachdem der Angriff des Dienophils ionisch oder radikalisch erfolgt, durch das Zwitterion VIII bzw. ein Biradikal IX dargestellt werden. Da *a priori* eine Entkoppelung der  $\pi$ -Elektro-



nen im Schritt B<sub>1</sub> nicht ausgeschlossen werden kann, muß man für IX grundsätzlich eine *Singulett-Zwischenstufe* mit gepaarten Elektronen und eine *Triplett-Zwischenstufe* mit Elek-

tronen gleichen Spins diskutieren. Das durch den Weg B skizzierte *Zweistufenschema* stimmt im Energieprofil mit dem der aliphatischen  $S_N1$ -Reaktion überein.

Die Tab. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit der *RG* von den sog. aktivierenden Gruppen im Dienophil. Welcher Art ist nun der Einfluß, den diese Liganden auf das Reaktionsgeschehen nehmen?

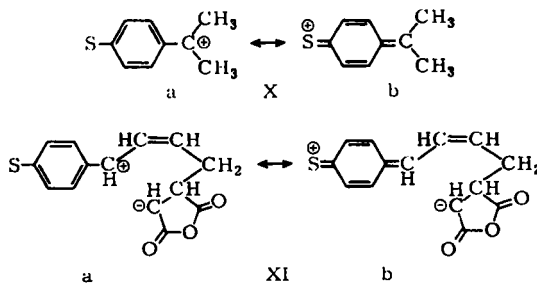
### 1. Elektronische Substituenteneinflüsse

Die dienophile Aktivität des Äthylens gegenüber Cyclopentadien und Dimethylantracen ist sehr gering; obwohl kinetische Daten fehlen, überzeugt die für präparatives Arbeiten notwendige hohe Reaktionstemperatur<sup>3)</sup>. Jede Konjugation der Dienophil-Doppelbindung mit elektronenanziehenden Substituenten hat, wie die Daten der Tab. 1 und 2 lehren, eine Geschwindigkeitssteigerung zur Folge.

Bei der Vereinigung der Komponenten geht mit der Absättigung der Dienophil-Doppelbindung die konjugative Beziehung zwischen olefinischer Bindung und dem aktivierenden Liganden verloren; sollte man daher nicht eigentlich einen Geschwindigkeitsabfall erwarten, da im *RG*-bestimmenden Übergangszustand ein Teil der Konjugationsenergie aufgebracht werden muß?

Der reaktionsfördernde Einfluß der aktivierenden Liganden kann auf ihre *Befähigung zur Ladungsstabilisierung im Übergangszustand* zurückgeführt werden. Bei Annahme eines Zweistufenmechanismus mit ionischer Zwischenstufe wird dieser Substituenteneinfluß sofort plausibel. Jedoch können auch bei synchroner Bindungsschließung im Übergangszustand Partialladungen auftreten; die Formulierung einer Mehrzentrenreaktion bedeutet lediglich, daß die Schließung der beiden Bindungen *gleichzeitig* beginnt. Hinkt jedoch die Schließung einer Bindung etwas nach, so kann es sehr wohl zum *Auftreten von Partialladungen* kommen, die durch induktive und mesomere Substituenteneinflüsse stabilisiert werden.

Ein Vergleich mit entsprechenden Literaturdaten enthüllt, daß der Übergangszustand der DIELS-ALDER-Reaktion nur geringe Partialladungen trägt. So zeigt beispielsweise die von H. C. BROWN und Mitarb.<sup>22)</sup> untersuchte Solvolyse kernsubstituierter



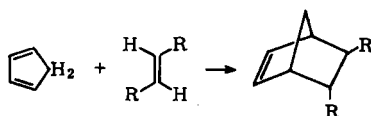
$\alpha,\alpha$ -Dimethyl-benzylchloride, über die Zwischenstufe des Carboniumions X verlaufend, ein Verhältnis der Solvolyskonstanten von etwa 13000000:1 beim Übergang von der *p*-Methoxy- zur *p*-Nitro-Verbindung. Der vergleichsweise nur geringe Faktor von

<sup>22)</sup> H. C. BROWN und Y. OKAMOTO, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1913 [1957].

weniger als 10 bei der Vereinigung des Maleinsäureanhydrids mit 1-[*p*-Methoxyphenyl]- bzw. 1-[*p*-Nitrophenyl]-butadien<sup>23)</sup> schließt eine strukturell ähnliche zwitterionische Zwischenstufe XI für die DIELS-ALDER-Addition aus. Eine synchrone Bindungsschließung mit prozentual etwas unterschiedlicher Bindungsknüpfung an den beiden Reaktionszentren — dies führt zum Auftreten von Partialladungen — wird dem geringen Substituenteneinfluß auf die *RG* gerecht. Der nur kleine Unterschied in den *RG*-Konstanten der *p*-substituierten Styrole ( $k_{p\text{-NO}_2} : k_{p\text{-CH}_3\text{O}} = 12$ , s. Tab. 2) zeigt den gleichen Effekt auch für Kernliganden in phenylsubstituierten Dienophilen. Für die Vereinigung der *p*-substituierten Phenylpropionsäure-methylester mit Tetraphenylcyclopentadienon wurde bei 176°  $k_{p\text{-NO}_2} : k_{p\text{-CH}_3\text{O}} = 6.5$  gemessen<sup>8)</sup>. Daß die beschleunigende Wirkung einer Cyangruppe im Dienophil (z. B. beim Übergang von Acrylnitril zum Fumarsäuredinitril) einen Faktor von 100 in den *RG*-Konstanten überschreitet, ist dabei kein Widerspruch zur obigen Beweisführung; in diesem Fall sitzt der aktivierende Ligand direkt an der Dienophil-Doppelbindung. Bei Solvolysereaktionen verlangsamen bzw. beschleunigen elektronenziehende bzw. -spendende  $\alpha$ -Substituenten die Reaktion um viele Zehnerpotenzen.

Tab. 3 bietet eine Gegenüberstellung der *RG*-Konstanten für die Anlagerung von *trans*-Dienophilen  $\text{RCH}=\text{CHR}$  an Cyclopentadien. Ein Zusammenhang der Aktivierungsstärke verschiedener Reste R mit bekannten Substituentenparametern, beispielsweise den  $\sigma$ -Werten von L. P. HAMMETT<sup>24)</sup>, ist für die Dienadditionen nicht unbedingt zu erwarten. Die geringe Aktivität der Cyanverbindungen in dieser Reihe ist allerdings dabei bemerkenswert. Der Einfluß von Kernsubstituenten bei der bereits oben zitierten Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit *p*-substituierten 1-Phenyl-butadienen<sup>23)</sup> läßt sich durch eine  $\sigma^+$ -Beziehung nach H. C. BROWN<sup>22,25)</sup> beschreiben.

Tab. 3. Vergleich der Aktivierungsstärke verschiedener Reste R in *trans*-Dienophilen  $\text{RCH}=\text{CHR}$  bei der Addition an Cyclopentadien in Dioxan bei 20°



R =	$k_2$ rel.
—COCl	~6700
—SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	155
—COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18.3
—COCH <sub>3</sub>	4.0
—CN	1.09
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	=1.00

Den reaktionsfördernden Einfluß einer Häufung der aktivierenden Liganden im Dienophil zeigt besonders hübsch die Tab. 4. Jede weitere Cyanfunktion erhöht die Additions geschwindigkeit beträchtlich. Dabei wird die Reaktivität des Dienophils

<sup>23)</sup> E. J. DE WITT, C. T. LESTER und G. A. ROPP, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2101 [1956].

<sup>24)</sup> L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, McGraw Hill Book Company, New York 1940; H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 [1953].

<sup>25)</sup> L. M. STOCK und H. C. BROWN, in Advances in Physical Organic Chemistry, herausgegeben von V. GOLD, Academic Press, New York 1963.



nicht allein durch die Zahl der Cyanfunktionen, sondern auch durch deren Stellung im Dienophil bestimmt. Das asymmetrisch substituierte 1.1-Dicyan-äthylen übertrifft gegenüber beiden Dienen die symmetrischen Isomeren Fumar- und Maleinsäuredinitril um einen beachtlichen Faktor in den *RG*-Konstanten. Eine befriedigende Deutung für dieses Phänomen steht noch aus.

Tab. 4. Umsetzung von Cyanäthylenen in Dioxan bei 20° mit (1) 9.10-Dimethyl-anthracen ( $10^6 \cdot k_2$  [l/Mol·sec]) und (2) Cyclopentadien ( $10^5 \cdot k_2$  [l/Mol·sec])

Substituiertes Äthylen	(1)	(2)
Tetracyan-	~13 000 000 000	~43 000 000
Tricyan-	5900000	~480000
1.1-Dicyan-	127000	45500
<i>trans</i> -1.2-Dicyan-	139	81 a)
<i>cis</i> -1.2-Dicyan-	131	91 a)
Monocyan-	0.89	1.04 a)

a) Aus den zwischen 100–130° ermittelten Aktivierungsparametern errechnet.

Bei 1.3-Dipolaren Additionen wird teilweise als *RG*-bestimmender Faktor die Polarisierbarkeit des  $\pi$ -Systems im 1.3-Dipol bzw. Dipolarophil diskutiert. Je höher die Beweglichkeit der  $\pi$ -Elektronen ist, umso größer dürfte ihre Bereitschaft sein, in cyclische Elektronenverschiebungsprozesse einzugehen, wie sie ein Synchronmechanismus verlangt. Die Exaltationen der Molrefraktionen zeugen vom Sonderbeitrag konjugierter Systeme an der Polarisierbarkeit, der KERR-Effekt lokalisiert die zusätzliche Polarisierbarkeit in den  $\pi$ -Wolken des konjugierten Systems<sup>26</sup>). Eine Erhöhung der Polarisierbarkeit beim 1.1-Isomeren kann nicht für die unterschiedliche Reaktivität von 1.1-Dicyan- bzw. 1.2-Dicyan-äthylen verantwortlich sein; die Brechungsindizes von 1.1-Dicyan-äthylen und Maleinsäuredinitril unterscheiden sich nur unwesentlich.

Neben der Stabilisierung von Partialladungen im Übergangszustand und der Polarisierbarkeit des  $\pi$ -Elektronensystems dürften auch *Elektronenarmut von Dienophil* und *Elektronenreichtum des Diens* die *RG* entscheidend beeinflussen. Die Werte der Tab. 4 zeigen dies für die cyansubstituierten Dienophile mit einem Anstieg der *RG*-Konstanten um viele Zehnerpotenzen. Je stärker die Dienophil-Doppelbindung an Elektronen verarmt, umso rascher verläuft die Addition an Diene. Das *Dienophil* fungiert also als *elektronenarme*, das *Dien* als *elektronenreiche Komponente*. Ob dabei intermediär ein „charge-transfer“-Komplex zwischen elektronenreichem Dien (Donator) und elektronenarmem Dienophil (Akzeptor) durchlaufen wird, kann kinetisch prinzipiell nicht entschieden werden<sup>27</sup>). Eine eindeutige Klärung dieses Problems mit Hilfe anderer Untersuchungsmethoden ist heute noch nicht möglich.

Die bevorzugte *endo*-Addition vieler Dienophile an Cyclopentadien<sup>14,16</sup>) wird vielfach einer Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronensystemen von Dien und Dienophil, die sich in der Aktivierungskonfiguration übereinander in parallelen Ebenen angeordnet befinden sollen, zugeschrieben<sup>28</sup>). Diese stabilisierende Wechselwirkung – A. WASSERMANN<sup>29</sup>) führt sie

<sup>26</sup>) H. A. STAAB, Einführung in die Theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963.

<sup>27</sup>) L. J. ANDREWS und R. M. KEEFER, J. Amer. chem. Soc. 77, 6284 [1955].

<sup>28</sup>) Eine ausgezeichnete Diskussion dieses Problems und weitere Literaturhinweise bieten J. A. BERSON, Z. HAMLET und W. A. MUELLER, J. Amer. chem. Soc. 84, 297 [1962].

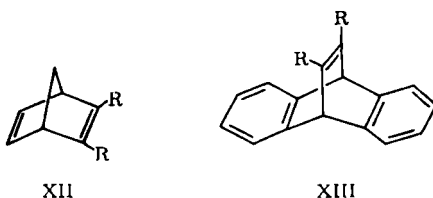
<sup>29</sup>) J. chem. Soc. [London] 1935, 828, 1511; 1936, 432; 1942, 612.

auf Dipol-Induktionskräfte zurück — trägt zur energetischen Senkung des Übergangszustandes und damit zur Erhöhung der Brutto-*RG* bei. Die Konfiguration des Übergangszustandes entspricht der für charge-transfer-Komplexe diskutierten.

Maleinsäuredinitril und Maleinsäuredimethylester ließen die strenge *endo*-Orientierung bei der Anlagerung an Cyclopentadien vermissen, wie sie bei der Vereinigung dieses Diens mit *cis*-Dibenzoyläthylen und Bis-benzolsulfonyl-äthylen beobachtet wurde. Vielleicht ist die schwächere Fähigkeit der Cyan- bzw. Carbonester-Funktion zur oben diskutierten  $\pi$ -Wechselwirkung teilweise für die wesentlich geringere Additionsfreudigkeit des Fumarsäuredinitrils bzw. Fumarsäurediesters verantwortlich (s. Tab. 3). In ähnlicher Weise läßt sich die größere Reaktivität des Bis-benzolsulfonyl-äthylens, verglichen mit der analogen Dibenzoyl-Verbindung, auf die stärker *endo*-dirigierende Wirkung der Benzolsulfonylgruppe zurückführen.

Die Heranziehung der oben diskutierten  $\pi$ -Wechselwirkung zur Erklärung der Geschwindigkeitsfolgen enthält einen Schuß Willkür und Spekulation. Die zur Erklärung der *endo*-Addition nützliche Annahme konnte nie exakt bewiesen werden. Einer quantitativen Abschätzung des Effekts stellen sich Schwierigkeiten entgegen. Dipol-Induktions-Kräfte fallen stark mit wachsendem Abstand; da jede Annahme über den Abstand der Komponenten im Übergangszustand willkürlich ist, solange eine endgültige Entscheidung Einstufen-/Zweistufen-Mechanismus nicht gefallen ist, entbehren auch quantitative Aussagen über die Größe der Dipol-Induktions-Kräfte weitgehend der Beweiskraft<sup>28)</sup>.

CC-Doppelbindungs-Dienophile übertreffen die analogen Dreifachbindungs-Dienophile bei der Dienaddition, obwohl letztere sich bei nucleophilen Additionsreaktionen als wesentlich elektrophiler erweisen<sup>30)</sup>. Allerdings übersteigt der Vorzug des Doppelbindungs-Dienophils den Faktor 20 nicht (die Vereinigung des Phenylacetylen mit 9.10-Dimethyl-anthracen bei 130° ist etwa 20mal langsamer als die mit Styrol). Eine Möglichkeit zur Deutung dieses Phänomens bietet die Annahme, daß sich im Übergangszustand der Addition der Dienophile an Cyclopentadien bzw. 9.10-Dimethyl-anthracen bereits das hohe Energieniveau des entstehenden winkelgespannten



Bicycloheptadien- bzw. Barrelen-Derivats XII bzw. XIII bemerkbar macht. In den entsprechenden Addukten der Doppelbindungs-Dienophile ist die Winkelspannung wegen des Fehlens *einer* Doppelbindung geringer. Auch ist die *cis*-Anordnung großer Reste R in XII bzw. XIII wegen der Pressung der VAN DER WAALS-Radien ungünstig; in entsprechenden Addukten von *trans*-Doppelbindungs-Dienophilen nehmen die Substituenten R die sterisch günstigeren *trans*-Positionen ein.

Cyclopenten und Bicyclo[2.2.1]hepten übertreffen bei der Vereinigung mit 9.10-Dimethyl-anthracen selbst einige durch elektronenanziehende Gruppen bestückte

<sup>30)</sup> Z. B. G. S. KRISHNAMURTHY und S. J. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 83, 3961 [1961].

Dienophile (Tab. 2). Die Dienaddition führt in beiden Fällen wegen der Überführung von  $sp^2$ - in  $sp^3$ -Zentren zum Nachlassen der Winkelspannung. Zum Teil macht sich dies offensichtlich bereits im Übergangszustand *RG*-fördernd bemerkbar.

Die Frage, inwieweit die Struktur der Addukte auf das Energieniveau des Übergangszustandes Einfluß nehmen kann, hängt von seiner Lage auf der Reaktionskoordinate ab. Soweit man den Untersuchungen des noch schwerer durchschaubaren sekundären Isotopeneffektes bei DIELS-ALDER-Additionen<sup>31)</sup> mechanistische Beweiskraft zubilligen darf, liegt der Übergangszustand sehr früh, das heißt, er ähnelt strukturell den Ausgangsverbindungen. Damit wird die Beweiskraft der obigen Diskussion etwas geschmälert.

## 2. Sterische Einflüsse

Synchronmechanismen zeigen vielfach starke Abhängigkeit von sterischen Faktoren. Dabei macht sich deren Einfluß umso mehr bemerkbar, je höher die Anforderungen an Ordnung und Orientierung im Übergangszustand sind, bzw. je höher der Raumbedarf der Komponenten ist.

Die unterschiedliche Additionsbereitschaft *cis-trans*-isomerer Dienophile ist ein interessantes und unerwartetes Phänomen; bei verschiedenen elektrophilen und nucleophilen Additionsreaktionen genießt sogar die *cis*-Verbindung den Vorzug. Offensichtlich ist jedoch die größere Reaktionsfähigkeit des *trans*-Isomeren ein Charakteristikum für Cycloadditionen<sup>32)</sup>. Eine ausführliche Diskussion dieses Phänomens erfolgt in Verbindung mit weiteren experimentellen Befunden in der nachstehenden Arbeit.

Die bereits S. 3186 erwähnte *Abhängigkeit der Additions-RG* von der *Stellung der Alkylfunktion im Dienophil* (s. auch Tab. 2) könnte teilweise sterischer Natur sein. Das STUART-BRIEGLER-Kalottenmodell zeigt keine Behinderung der koplanaren Einstellung des aktivierenden Liganden durch eine  $\alpha$ -Methylfunktion im Methacrylsäuremethylester. Die zusätzlich hemmende sterische Abschirmung des Reaktionszentrums durch die Alkylfunktion dürfte in Anbetracht der bereits vorhandenen raumfüllenderen Carbonestergruppe nur untergeordnete Bedeutung besitzen. Eine  $\beta$ -Substitution durch Methyl im Crotonsäuremethylester schirmt nun auch das zweite Reaktionszentrum ab, sollte daher gravierender sein. Ein Absinken der *RG*-Konstanten des Methacryl- bzw. Crotonesters auf  $1/5$  bzw.  $1/140$  des  $k_2$ -Wertes des Acrylesters (Tab. 2) stünde mit dieser Hypothese im Einklang. Daß jedoch das gleiche Phänomen auch bei den entsprechenden Cyanverbindungen auftaucht, macht allerdings unwahrscheinlich, daß es sich um ein rein sterisches Phänomen handelt; Nitril- und Carbonester-Funktion zeigen erheblich unterschiedlichen Raumbedarf.

Eine reaktionshemmende Wirkung durch die Methylgruppe im Dienophil ist *a priori* auf Grund des elektronenspendenden Substituenteneinflusses zu erwarten. Auch das Absinken der *RG*-Konstante beim Übergang vom Maleinsäureanhydrid zum methylhomologen Citraconsäureanhydrid um den Faktor 190 dürfte neben dem sterischen Einfluß der Methylgruppe auch deren elektronischem zuzuschreiben sein (s. auch l. c.<sup>27)</sup>).

<sup>31)</sup> D. E. VAN SICKLE, Tetrahedron Letters [London] 1961, 687; S. SELTZER, ebenda 1962, 457; J. Amer. chem. Soc. 85, 1360 [1963].

<sup>32)</sup> R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 742 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633 [1963].

Fumarsäuredimethylester und sein Nitril addieren sich an Cyclopentadien etwa gleich rasch, dagegen genießt Fumarsäuredinitril selbst noch bei 130° bei der Vereinigung mit 9.10-Dimethyl-anthracen einen etwa 20fachen Vorzug (Tab. 2). Der geringere Raumbedarf der Cyanverbindung macht sich bei der Addition an das, verglichen mit Cyclopentadien, raumfüllendere Anthracenderivat vorteilhaft bemerkbar. Die für eine Addition des Fumarsäurediesters notwendige Annäherung des Dienophils an 9.10-Dimethyl-anthracen muß mit einem starken Einfrieren der Rotationen der Estergruppen erkaufte werden. Die Umkehr der Reaktivitätsfolge Fumarsäuredichlorid — Maleinsäureanhydrid beim Dimethylanthracen dürfte gleichfalls sterischer Natur sein.

Eine quantitative Entflechtung des Zusammenspiels sterischer und elektronischer Substituenteneinflüsse bzw. die genaue Analyse der Dienophilfolgen ist vielfach ein delikates Problem. Immerhin warnt die mehrfach beobachtete Umkehr in der Reaktivitätsfolge der Dienophile beim Übergang vom Cyclopentadien zum Dimethylanthracen vor einer kritiklosen Übertragung von Dienophilfolgen auf noch nicht untersuchte Diene.

### 3. Die Aktivierungsparameter

Mehrzentrenreaktionen bedürfen im Gegensatz zu Zweizentrenreaktionen einer hohen Ordnung der Komponenten im Übergangszustand. Erst wenn eine bestimmte Orientierung der Reaktionspartner erreicht ist, dabei müssen vor allem Rotationsfreiheitsgrade eingefroren werden, vermag die Reaktion unter geringem Energieaufwand abzulaufen. Mehrzentrenreaktionen zeigen daher stark negative  $\Delta S^\ddagger$ -Werte (entsprechend niederen Werten für  $\log A$ ) bei nur mäßigem Enthalpiebedarf.

Die Reaktivitätsunterschiede der in Tab. 1 und 2 untersuchten DIELS-ALDER-Reaktionen belaufen sich auf mehrere Zehnerpotenzen in den  $RG$ -Konstanten und werden vorwiegend durch Änderungen in  $E^A$  bzw.  $\Delta H^\ddagger$  bestimmt.  $\log A$  bzw.  $\Delta S^\ddagger$  zeigen relative Konstanz (Mittelwert 5.40 bzw. —36). Die absolute Größe des Entropiegliedes ist charakteristisch für Mehrzentrenreaktionen. Die bei 1.3-Dipolaren Additionen gefundenen  $\Delta S^\ddagger$ -Werte ordnen sich zwischen —25 und —35 ein. In Verbindung mit der geringen Lösungsmittelabhängigkeit der DIELS-ALDER-Additionen<sup>33)</sup> werten wir die Größe des Entropiegliedes als wichtiges Kriterium für einen Mehrzentrenmechanismus, das heißt für Weg  $A$  im Formelschema S. 3188. Die Konstanz des Entropiegliedes, unabhängig von der Art des Dienophils, spricht für einen gemeinsamen Chemismus aller in den Tab. 1 und 2 wiedergegebenen DIELS-ALDER-Additionen.

Herrn Professor Dr. R. HUISGEN gilt unser aufrichtiger Dank für die freundliche Förderung, die er diesen Untersuchungen angedeihen ließ. Der MAX-BUCHNER-Forschungsstiftung dankt H. Wiest bestens für die Gewährung eines Stipendiums.

<sup>33)</sup> Z. B. A. WASSERMANN, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 128 [1938]; R. A. FAIRCLOUGH und C. N. HINSHELWOOD, *J. chem. Soc. [London]* **1938**, 236; J. GILLOIS-DOUCET und P. RUMPF, *Bull. Soc. chim. France* **1959**, 1823; L. J. ANDREWS und R. M. KEEFER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6284 [1955]; J. SAUER, D. LANG und H. WIEST, unveröffentlichte Versuche.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

UV-Messungen wurden mit dem Gerät PMQ II der Firma Carl Zeiss, IR-Untersuchungen mit dem Infrarotspektrograph Modell III der Firma Leitz, die gaschromatographischen Untersuchungen mit dem Fraktometer 116 der Firma Perkin-Elmer vorgenommen. Alle Schmp.- und Sdp.-Angaben sind unkorrigiert. Alle Molekulargewichtsbestimmungen wurden osmometrisch mit dem Osmometer der Firma Mechrolab durchgeführt.

## 1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

*Dioxan* wurde nach W. STUMPF<sup>34)</sup> gereinigt (Sdp.<sub>720</sub> 100°,  $n_D^{20}$  1.4221) und besaß die dort für spektralreines Dioxan geforderten Eigenschaften.

*Cyclopentadien*: Das durch Thermolyse aus dem Dimeren zugängliche Monomere wurde mehrfach fraktioniert; Sdp.<sub>720</sub> 39.5°,  $\epsilon_{242.5} = 3250 \pm 60$  (in Dioxan),  $n_D^{20}$  1.4432 (Lit.<sup>35)</sup>: Sdp. 39.4—40.2°,  $n_D^{20}$  1.4437).

*9.10-Dimethyl-anthracen* war durch Formylierung von *9-Methyl-anthracen* und anschließende WOLF-KISHNER-Reduktion zugänglich. Nach zweimaliger Chromatographie an Aluminiumoxyd (standardisiert nach BROCKMANN) mit Benzol/Petroläther (40—80°) 1 : 1 wurde dreimal aus Methanol umgelöst; Schmp. 182—184° (Lit.<sup>36)</sup>: 183.5—184.5°. Die Absorptionsmaxima in Dioxan bei 401, 379 und 360 m $\mu$  zeigten Molextinktionen von 10100, 10300 und 6150.

*1.1-Dicyan-äthylen*: Eine 60-proz. Lösung des Dienophils in Essigsäure<sup>37)</sup> wurde i. Vak. mehrmals feinfractioniert; die für die kinetischen Untersuchungen verwendete, äußerst wasserempfindliche Substanz zeigte Sdp.<sub>13</sub> 53—53.2° mit  $n_D^{20}$  1.4311 (Lit.<sup>38)</sup>: Sdp.<sub>10</sub> 50.5°,  $n_D^{20}$  1.4411). Die Gehaltsbestimmung durch Umsetzung mit überschüss. 9.10-Dimethyl-anthracen und spektrophotometrische Bestimmung des Anthracen-Überschusses ergab in drei Parallelreaktionen mit unabhängigen Einwaagen einen Gehalt des Dinitrils von 94, 98 und 100%. Für die kinetischen Messungen wurde das Dinitril unmittelbar vor dem Gebrauch frisch destilliert.

*p-Methoxy-styrol*: Die Chlormethylierung von Anisol und anschließende HCl-Eliminierung<sup>39)</sup> lieferte ein Isomerengemisch, aus dem sich die *o*-Verbindung nur mühevoll durch fraktionierte Kristallisation abtrennen ließ. Nach C. MANNICH und W. JACOBSON<sup>40)</sup> war das Styrol aus *Anisaldehyd* durch Grignard-Addition praktisch analysenrein in 49-proz. Ausbeute zugänglich.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.98 H 7.36

*cis-1.2-Dibenzoyl-äthylen*: Die Bestrahlung einer kaltgesättigten Benzollösung der *trans*-Verbindung mit Sonnenlicht, besser UV-Licht, lieferte das in Benzol schwerlösliche *cis*-Isomere in etwa 70-proz. Rohausb. Nach mehrmaligem Umlösen aus Äthanol Schmp. 134.5 bis 136° (Lit.<sup>41)</sup>: 134°,  $\epsilon_{259} = 18700$  (in Dioxan).

*cis-1-Benzoyl-2-benzolsulfonyl-äthylen* war analog der *cis*-Dibenzoylverbindung zugänglich. Aus Methanol/Methylenchlorid mehrfach umgefällt, resultierte ein Präparat mit Schmp.

<sup>34)</sup> Chemie und Anwendungen des 1.4-Dioxans, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1956.

<sup>35)</sup> L. W. PICKETT, E. PADDOCK und E. SACKTER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1073 [1941].

<sup>36)</sup> N. G. P. BUU-HOI und N. G. HOAN, J. org. Chemistry **16**, 874 [1951].

<sup>37)</sup> Für die Überlassung dieser Chemikalie sei Herrn Dr. SENNEWALD der Firma Knapsack, Griesheim, aufrichtig gedankt.

<sup>38)</sup> A. E. ARDIS, S. J. AVERILL, H. GILBERT, F. F. MILLER, R. F. SCHMIDT, F. D. STEWART und H. L. TRUMBULL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1305 [1950]; W. P. TYLER, D. W. BEESING und S. J. AVERILL, Analytic. Chem. **26**, 674 [1954].

<sup>39)</sup> R. QUELET, Bull. Soc. chim. France **7**, 196 [1940].

<sup>40)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 189 [1910].

<sup>41)</sup> J. B. CONANT und R. E. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1303 [1923].

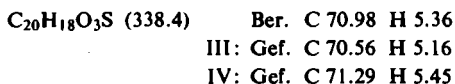
148–149° in 40-proz. Ausb. (Lit.<sup>42</sup>): 149°). In Dioxan traten Absorptionsmaxima bei 240 ( $\epsilon = 17300$ ) und 250  $m\mu$  ( $\epsilon = 16900$ ) auf.

Die übrigen bei kinetischen und präparativen Versuchen verwendeten Dienophile wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt und gereinigt. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch Schmp., Brechungsindex, UV-Spektroskopie und Gaschromatographie überprüft. Diskrepanzen zu den Angaben der Literatur traten nicht auf (s. Habilitationsschrift J. SAUER, Univ. München 1963).

## 2. Darstellung der Diels-Alder-Addukte des Cyclopentadiens

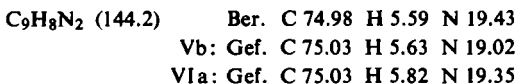
Mit *trans*-1-Benzoyl-2-benzolsulfonyl-äthylen zu III und IV: 10.0 mMol des Dienophils reagierten mit 2 Moläquivv. Cyclopentadien in 15 ccm Dioxan unter schwacher Selbsterwärmung. Nach eintägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur erhielt man nach Verjagen des Solvens ein viskoses Öl, das bei Anreiben mit Methanol erstarrte. Das Rohaddukt wurde unter Aktivkohlezusatz aus wenig Methanol umgelöst; 3.19 g farblose Kristalle (94%) mit Schmp. 112–138°.

Die Auftrennung in die beiden Isomeren III und IV gelang durch fraktioniertes Ausschüteln des tieferschmelzenden IV bei 20° mit Schwefelkohlenstoff; III ist in diesem Solvens schwerer löslich. Aus 1.274 g Rohaddukt konnten 283 mg III (Schmp. 158–160°) und 983 mg IV (Schmp. 112–114°) erhalten werden. Mehrmaliges Umlösen aus Methanol erhöhte die Schmp. auf 162–163° bzw. 119–120°.



2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Je 50 mg der beiden Isomeren wurden in 10 ccm Äthanol mit 1.5 ccm Ketonreagenz (400 mg Dinitrophenylhydrazin, 10 ccm Äthanol, 3 ccm Wasser, 2 ccm konz. Schwefelsäure) 60 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf die Hälfte eingengt. Nur der Ansatz von IV schied ein Dinitrophenylhydrazon (Schmp. 201–203.5°, Lit.<sup>12</sup>): 194.5–196°) aus; aus dem Versuch mit III ließ sich unumgesetztes III zurückisolieren.

Mit Maleinsäuredinitril zu Vb und VIa: 1.32 g (20.0 mMol) Cyclopentadien und 1.55 g (19.9 mMol) des Dinitrils reagierten in 6 ccm Dioxan exotherm, so daß Kühlung erforderlich wurde; nach 1 Stde. schieden sich farblose Kristalle ab. Nach Zugabe von 10 ccm Dioxan ließ man über Nacht stehen und zog dann das Solvens i. Vak. ab. Der kristalline Rückstand wurde in Methanol zur Entfernung von Spuren Dicyclopentadien mit Aktivkohle aufgeköcht. Der Rückstand der filtrierten Lösung (2.65 g, 92%) zeigte Schmp. 95–145°. Durch einmaliges Umlösen aus reichlich Methanol konnten 1.49 g (52%) des bereits beschriebenen *cis*-endo-Addukts Vb mit Schmp. 155–156.5° (Lit.<sup>17</sup>): 155–156.5°) isoliert werden. Die fraktionierte Kristallisation des aus der Mutterlauge erhaltenen Festkörpers lieferte das 2. Isomere VIa, Schmp. 108–110° (Sinterung ab 104°).



Mit Hilfe von Eichpreßlingen wurde aus der Extinktion der nur in VIa vorhandenen Bande bei 798/cm das Verhältnis Vb:VIa im Rohaddukt zu 74:26 bestimmt. Die quantitative Auswertung des vom Rohaddukt aufgenommenen Kernresonanzspektrums (in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>13</sup>) ergab eine Verteilung von 79:21.

Mit Maleinsäuredimethylester zu Vc und VIb: 28.8 g (200 mMol) des Dienophils ließ man mit 13.9 g (210 mMol) Cyclopentadien in 40 ccm Dioxan 4 Stdn. bei 70° reagieren. Die fraktionierte

<sup>42</sup> E. P. KOHLER und R. G. LARSEN, J. Amer. chem. Soc. 57, 1448 [1935].

Destillation lieferte 80% des Addukts mit Sdp.<sub>0.04</sub> 75–77° (Lit.<sup>43</sup>): Sdp.<sub>18</sub> 145–147°, 65%). Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur mit einem 1.5 molaren Dienüberschuß durch, so ließen sich 95% des reinen Addukts isolieren.

Die quantitative Auswertung des Kernresonanzspektrums zeigte beim Vergleich mit dem der reinen Isomeren Vc und VIb einen Gehalt von etwa 25% des *exo*-Addukts VIb<sup>43</sup>.

Mit *Dibenzoylacetylen* zu VII: Die Lösung von 486 mg (2.00 mMol) des *Dienophils* und 264 mg (4.00 mMol) *Cyclopentadien* in 6 ccm Dioxan wurde nach sechstägigem Aufbewahren bei 20° zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Kochen mit Aktivkohle in Methanol von Dicyclopentadien befreit. Der feste Rückstand des eingedampften Filtrats (592 mg, Schmp. 134–140°) lieferte aus Methanol 80% des analysenreinen Addukts mit Schmp. 139.5–141°.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (300.3) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 83.92 H 5.45

*Hydrierung des Diels-Alder-Adduktes VII*: 556 mg *Addukt VII* wurden in 25 ccm Toluol mit einer Spatelspitze Katalysator (10% PtO<sub>2</sub> auf Aktivkohle) hydriert. Zweimalige erneute Katalysatorzugabe war notwendig, bis 2 Moläquiv. *Wasserstoff* aufgenommen waren. Die filtrierte Lösung ergab nach Abziehen des Solvens aus Chloroform/Petroläther 235 mg (41%) farbloses Hydrierungsprodukt; aus Essigester Schmp. 175–176°.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.53 H 6.58

Die gleiche Verbindung erhielt man auch aus dem DIELS-ALDER-Addukt des *cis*-1,2-Dibenzoyl-äthylens an *Cyclopentadien* in folgender Weise: 409 mg Addukt in 25 ccm Essigester wurden mit Überschuß Raney-Ni versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht aufbewahrt. Acetonzusatz löste die ausgeschiedenen Kristalle. Die Aufarbeitung wie oben lieferte das *Hydrierungsprodukt* in zwei Fraktionen (insgesamt 337 mg mit Schmp. 170–172°), deren IR-Spektren mit dem des Analysenpräparates identisch waren.

Mit *Fumarsäure* zu II (*R* = CO<sub>2</sub>H): 1.16 g (10.0 mMol) *Fumarsäure* schlämmte man in 20 ccm Dioxan auf; Zugabe von 8.20 g (124 mMol) *Cyclopentadien* bewirkte innerhalb von 2 Stdn. Auflösung der Säure. Nach 12 Stdn. bei 40° brachte man i. Vak. zur Trockne, löste in NaOH und zog mit Äther Neutralteile aus. Mit 2*n* HCl fällte man II (*R* = CO<sub>2</sub>H) mit Schmp. 184–188° (im zugeschmolzenen Rohr), Ausb. maximal 93% (Lit.<sup>43</sup>): Schmp. 190°.

Nach K. ALDER und G. STEIN<sup>43</sup>) ist die Umsetzung von *Fumarsäure* mit *Cyclopentadien* nicht möglich. Das von uns erhaltene Produkt war identisch mit einem durch Verseifen des *Fumarsäuredimethylester-Cyclopentadien-Adduktes* gewonnenen Präparat (IR-Spektrum und Misch-Schmp.).

Mit *Tricyanäthylen* zu 5.5.6-Tricyan-bicyclo[2.2.1]hepten-(2): 8.56 mMol *Tricyanäthylen* wurden mit 12.4 mMol *Cyclopentadien* in 10 ccm Dioxan 1 Stde. bei 20° aufbewahrt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Methanol umgelöst; man erhielt 91% des *Addukts* mit Schmp. 181–182°.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (169.2) Ber. C 70.99 H 4.17 Gef. C 71.00 H 4.48

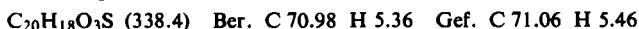
Mit 2,2-Dichlor-3,3,4,4-tetrafluor-cyclobutanon-(1)<sup>44</sup>): Zu 8.67 g (41.4 mMol) des *Cyclobutanon-Derivats* in 25 ccm wasserfreiem Methylchlorid wurden unter Kühlung in einer trockenen Stickstoff-Atmosphäre 3.30 g (50.0 mMol) *Cyclopentadien* in 5 ccm Methylchlorid zugetropft. Nach 1 Stde. zog man das Solvens i. Vak. ab, die Feinfraktionierung des Rohaddukts (11.6 g) lieferte 9.60 g (84%) vom Sdp.<sub>0.22</sub> 57°.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O (277.0) Ber. C 39.02 H 2.18 Gef. C 39.16 H 2.16

<sup>43</sup>) K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. 514, 197 [1934].

<sup>44</sup>) Herrn Dr. D. C. ENGLAND, DU PONT DE NEMOURS, Wilmington, USA, sei für die Überlassung dieser Verbindung herzlich gedankt.

Mit *cis*-1-Benzoyl-2-benzolsulfonyl-äthylen: Die Lösung von 5.00 mMol des *Dienophils* und 10.0 mMol des *Diens* in 23 ccm Dioxan wurde 150 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach dieser Zeit war, wie die Aufarbeitung zeigte, die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen. Nach Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Methanol gereinigt; 55% eines 1:1-Addukts mit Schmp. 172–172.5° zeigten richtige Analysenwerte.



Alle weiteren aus den Umsetzungen der Tab. I resultierenden DIELS-ALDER-Addukte sind bereits in der Literatur beschrieben. Die Umsetzungen der Komponenten im Molverhältnis 1:1, bzw. mit einem geringen Dien-Überschuß in Dioxan, führten in Ausbeuten von meist höher als 95% zu Rohaddukten, deren IR-Spektren beim Vergleich mit denen der Reinaddukte, die zu 80–94% isoliert wurden, keine Verunreinigungen erkennen ließen.

### 3. Diels-Alder-Addukte des 9.10-Dimethyl-anthracens

Mit *Fumarsäuredichlorid*: Die aus 423 mg (2.05 mMol) 9.10-Dimethyl-anthracen und 311 mg (2.04 mMol) frisch dest. *Säurechlorid* in 15 ccm Dioxan entstehende blutrote Lösung war nach 2stdg. Aufbewahren bei 20° praktisch farblos. Nach 16 Stdn. (20°) setzte man weitere 31 mg *Säurechlorid* in 0.5 ccm Dioxan zu und erwärmte 45 Min. auf 60°. Durch Zugabe von 5.0 ccm *wasserfreiem Methanol* und 1½stdg. Erwärmen auf 60° gelang die Überführung in den *Me-*

Tab. 5. Darstellung der DIELS-ALDER-Addukte des 9.10-Dimethyl-anthracens in Dioxan

Nr.	mMol	Dienophil	mMol Dimethyl-anthracen	ccm Dioxan (Reakt.-Temp.; Reakt.-Zeit Stdn.)	% Rohausb.; Schmp.
1	1.54	Maleinsäureanhydrid	0.97	15 (100°; 24)	95; 325–330° <sup>45)</sup>
2	1.13	Fumarsäuredinitril	1.00	5 (100°; 17)	100; 239–241°
3	1.05	Maleinsäuredinitril	1.00	5 (100°; 17)	94; 297–299°
4	2.02	Citraconsäureanhydrid	2.00	9 (100°; 28)	100; 200–203°
5	2.07	<i>cis</i> -β-Cyan-acrylsäuremethylester	2.00	4 (100°; 25)	100; 156.5–158°
6	30	Acrylsäurenitril	2.01	5 (140°; 1.25)	104; 137–150°
7	1.0	ccm Acetylendicarbonsäure-dimethylester	1.98	5 (100°; 24)	87; 175–180°
8	28	Acrylsäuremethylester <sup>a)</sup>	2.01	5 (140°; 1.25)	97; 72–75°
9	28	Methacrylsäurenitril <sup>a)</sup>	2.01	5 (140°; 3)	103; 110–119°
10	28	Methacrylsäuremethylester <sup>a)</sup>	2.01	5 (140°; 3)	94; 103–105°
11	26	Propiolsäuremethylester	2.44	5 (150°; 54)	68 <sup>b)</sup> ; 158–160.5°
12	44	Styrol <sup>c)</sup>	2.43	12 (130°; 7)	79; 124–124.5°
13	53	Bicyclo[2.2.1]hepten	1.95	5 (140°; 40)	88; 149–152°
14	31	Zimtsäuremethylester	1.96	5 (150°; 69)	67 <sup>b)</sup> ; 136–140°
15	57	Cyclopenten	1.89	5 (150°; 26)	94; 80–85°
16	0.62	Tricyanäthylen	0.62	20 (20°; 24)	100; 225–229°
17	0.74	<i>trans</i> -β-Cyan-acrylsäuremethylester	0.91	5 (130°; 3)	98; 147–151°
18	1.67	1.1-Dicyan-äthylen	3.27	10 (20°; 0.1)	95; 262–264°

a) Zusatz von Hydrochinon zur Reaktion; das Rohaddukt wurde mit Wasser von Hydrochinon befreit.

b) Ausbeute nach einmaligem Umlösen aus Methanol.

c) Das Rohaddukt wurde im Heißdampfextraktor mit Methanol von gebildetem Polystyrol befreit.

<sup>45)</sup> W. E. BACHMANN und M. C. KLOETZEL, J. Amer. chem. Soc. 60, 481 [1938].



Tab. 6. Reinigungsoperationen, Reinschmp. und Elementaranalysen der in Tab. 5 aufgeführten Addukte des Dimethylantracens (die Nummern der Tab. 6 sind die gleichen wie in Tab. 5)

Nr.	Umgelöst aus	Reinschmp.	Formel Mol.-Gew.	C		H		N	
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2	Xylol	242–244°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (284.3)	84.47	84.67	5.67	5.76	9.85	9.92
3	Xylol	298–302°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (284.3)	84.47	84.82	5.67	5.84	9.85	9.98
4	Toluol/Petrol- äther	203–204°	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (318.3)	79.23	79.36	5.70	5.85		
5	Xylol/Cyclo- hexan	158.5–159°	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (317.4)	79.47	79.41	6.03	6.15	4.41	4.11
6	Methanol	148.5–150°	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N (259.3)	87.99	88.01	6.61	6.62	5.40	5.06
7	Benzol/Petrol- äther	187–188°	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (348.4)	75.84	75.93	5.79	5.96		
8	Methanol	83.5–84.5°	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> (292.4)	82.16	82.45	6.90	7.01		
9	Methanol	134–135°	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N (273.4)	87.87	87.59	7.01	7.11		
10	Methanol	107.5–108.5°	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (306.4)	82.32	81.73	7.24	7.41		
11	Methanol	158–160.5°	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (290.3)	82.73	82.87	6.25	6.40		
12	Methanol	124–124.5°	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> (310.4)	92.86	92.72	7.14	7.15		
13	Petroläther	152.5–154.5°	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> (300.4)	91.95	92.23	8.05	8.10		
14	Methanol	140.5–142°	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (368.4)	84.75	84.72	6.57	6.61		
15	Äther/ Methanol	89.5–91°	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> (274.4)	91.91	92.35	8.09	7.98		
16	Xylol/Petrol- äther	232–234°	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> (309.3)	81.53	81.44	4.89	5.08	13.58	13.63
17	Xylol	150–151.5°	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (317.4)	79.47	79.27	6.03	6.13	4.41	4.21
18	Methylen- chlorid/ Essigester	263–265°	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (284.3)	84.47	84.53	5.67	5.53	9.85	9.82

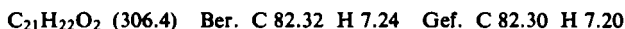
thylester, der sich aus der i. Vak. zur Trockne eingeeengten Reaktionslösung zu 98% isolieren ließ (Schmp. 180–184°). Das IR-Spektrum war mit dem einer analysenreinen Probe (s. unten) vom Schmp. 187–188.5° identisch.

Mit Maleinsäuredimethylester: 410 mg (1.99 mMol) 9.10-Dimethyl-anthracen und 5.0 ccm reiner Maleinsäuredimethylester wurden in 5.0 ccm Dioxan im Bombenrohr 27 Stdn. auf 145–150° erhitzt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. erhielt man einen öligen Rückstand, welcher auf Zusatz von Benzol/Petroläther das Addukt in Form blaßgelber Kristalle ausschied: 473 mg (68%), Schmp. 208–210°; die Analysenprobe (aus Benzol/Petroläther) schmolz bei 209–211°.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (350.4) Ber. C 75.40 H 6.33 Gef. C 75.42 H 6.43

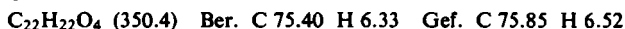
Mit Crotonsäuremethylester: 404 mg (1.96 mMol) 9.10-Dimethyl-anthracen und 4.90 g (49.0 mMol) des Dienophils hielt man mit einer Spatelspitze Hydrochinon in 5 ccm Dioxan 69 Stdn. bei 148–151°. Der feste Rückstand der Reaktionslösung (610 mg) wurde im Heiß-

dampfextraktor von entstandenem Chinhydrin mit Petroläther (40–80°) extrahiert. Die zur Trockne eingeeengte Petrolätherlösung ergab aus Methanol (Aktivkohlezusatz) 42% des reinen Addukts mit Schmp. 100.5–102°.



Die übrigen Addukte des 9.10-Dimethyl-anthracens konnten nach der folgenden Standardvorschrift für die Umsetzung des *Fumarsäuredimethylesters* bereitet werden; Angaben über die Reaktionsbedingungen, Reinigungsoperationen, Ausbeuten und Reinheitskriterien finden sich in Tab. 5; die Analysenwerte gibt Tab. 6 wieder.

416 mg (2.02 mMol) 9.10-Dimethyl-anthracen und 293 mg (2.03 mMol) *Fumarsäuredimethylester* erhitzte man in 5 ccm wasserfreiem Dioxan 17 Stdn. unter Rückfluß. Die blaßgelbe Reaktionslösung hinterließ nach Einengen zur Trockne (i. Vak.) 674 mg (95–96%) Rohprodukt mit Schmp. 183–184.5°; aus Toluol Schmp. 187–188.5°.



#### 4. Darstellung einiger Vergleichspräparate

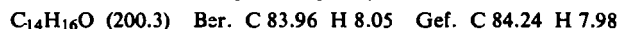
##### *endo-2-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan*

*endo-Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-carbonsäure-(5)* war nach l. c.<sup>43)</sup> aus *Cyclopentadien* und *Acrylsäure* nach anschließender Abtrennung vom *exo*-Isomeren über das *Jodlacton*<sup>46)</sup> zugänglich. Schmp. 40–41.5° (Lit.: 39°<sup>43)</sup>, 44.1–45.0°<sup>46)</sup>).

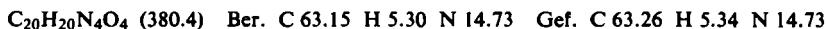
*endo-Bicyclo[2.2.1]heptan-carbonsäure-(2)*: Die Hydrierung der vorstehenden ungesättigten Säure in Äthanol (6.20 g in 100 ccm) in Gegenwart von Raney-Ni gab 6.00 g Rohsäure mit Schmp. 58–60°; aus Petroläther (40–80°) Schmp. 62.5–63.5° (Lit.<sup>43)</sup>: 62–63°).

*endo-2-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan*: Die vorstehende Säure wurde mit der 1.5fachen Gewichtsmenge reinstem *Thionylchlorid* 2 Stdn. auf 60° erwärmt; 6.00 g Säure lieferten 5.80 g *Säurechlorid* mit Sdp.<sub>2</sub> 69° (Lit.<sup>43)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 84°). Eine kleine Probe wurde verseift und ergab wieder die freie Säure mit Schmp. 62–63°.

3.60 g *Säurechlorid* (22.6 mMol) in 20 ccm thiophenfreiem *Benzol* ließ man unter Kühlung zur Suspension von 4.1 g wasserfreiem *Aluminiumchlorid* in 10 ccm *Benzol* fließen und erwärmte anschließend 2 Stdn. auf 65°. Die Aufarbeitung auf Neutralprodukte lieferte 3.82 g (84%) *endo-2-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan*, Sdp.<sub>0.003</sub> 84°.



*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: 200 mg (1.00 mMol) *Keton* in 15 ccm Äthanol schied beim Versetzen mit 10 ccm einer Lösung aus 5.0 g *Dinitrophenylhydrazin*, 2.0 ccm Schwefelsäure, 30 ccm Wasser und 100 ccm Äthanol erst nach 1 Stde. bei Raumtemperatur langsam das *Keton-Derivat* aus; nach 1stdg. Erwärmen auf 70° wurde abgesaugt: 350 mg orangegelbe Blättchen (92%), Schmp. 141–143°, aus Äthanol Schmp. 144–145°.



##### *exo-2-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan*

*exo-Bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-carbonsäure-(5)*: Das aus *Cyclopentadien* und *Acrylsäure* entstehende Isomerengemisch<sup>43)</sup> wurde über das *Jodlacton*<sup>46)</sup> getrennt. Nach Reinigung schmolz die *exo*-Säure bei 34.5–35.5° (Lit.<sup>47)</sup>: 32.5–35°).

*exo-Bicyclo[2.2.1]heptan-carbonsäure-(2)* wurde durch Hydrierung gewonnen, wie für das *endo*-Isomere beschrieben. 6.70 g der ungesättigten Säure lieferten 6.50 g (96%) *hydriertes Produkt* mit Schmp. 49–51°.

<sup>46)</sup> C. D. VER NOOY und C. S. RONDESTVEDT, J. Amer. chem. Soc. 77, 3583 [1955].

<sup>47)</sup> J. D. ROBERTS, E. R. TRUMBULL, W. BENNETT und R. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. 72, 3116 [1950].

*exo-2-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan*: Die Überführung der vorstehenden Säure ins Chlorid erfolgte, wie bei der *endo*-Verbindung beschrieben (87% mit Sdp.<sub>15</sub> 124°); eine Probe ergab beim Verseifen reine Säure mit Schmp. 49–51°.

Die Friedel-Crafts-Acylierung des Benzols unter den Bedingungen des *endo*-Isomeren lieferte 80% reines *exo-2-Benzoyl-bicyclo[2.2.1]heptan*, Sdp.<sub>0.05</sub> 109–113°, das bei Kühlung erstarrte (Schmp. 31–32.5°).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.97 H 7.84

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Unter den für das *endo*-Isomere beschriebenen Bedingungen bildete sich bereits innerhalb von 5 Min. bei Raumtemperatur ein dicker orangefarbener Niederschlag des Keton-Derivats. Nach 20 Min. langem Erwärmen auf 70° erhielt man 358 mg (94%) orangegelbe Nadeln mit Schmp. 156–158°, aus Äthanol 158–160°.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (380.4) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 62.92 H 5.55 N 14.56

### 5. Ausführung der kinetischen Messungen

Der Geschwindigkeitsablauf sehr rascher Reaktionen, wie beispielsweise der Additionen des Tetra-, Tri- oder 1.1-Dicyan-äthylens oder des 2.2-Dichlor-tetrafluorocyclobutanons, ließ sich noch in 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup> molarer Lösung in thermostatisierten 0.100- bzw. 1.00-cm-Quarzküvetten verfolgen. Langsamere Reaktionen wurden in höherer Konzentration durchgeführt; hier entnahm man dem Reaktionsgemisch zu definierten Zeiten Proben und verdünnte auf die UV-Meßkonzentration (1:10 bis 1:1000). Alle Meßkölbchen und -pipetten waren mit Wasser bei 20° geeicht; die Reproduzierbarkeit dieser Verdünnungen lag, wie unabhängige Testverdünnungen zeigten, bei einmaligem Verdünnen meist besser als ±2%. Beim zweimaligen Verdünnen oder Verdünnen sehr kleiner Quantitäten (<0.08 ccm) bzw. solcher Systeme, welche flüchtige Bestandteile enthielten, mußten teilweise größere Streuungen in Kauf genommen werden.

Die *Temperaturkonstanz* des Thermostaten lag bei Messungen <80° bei ±0.05°, bei Temperaturen zwischen 80–150° bei ±0.1°. Oberhalb von 40° fand in der Regel die Ampullentechnik Verwendung.

Bei kinetischen Messungen, bei denen die Reaktion durch Verdünnen zum Stillstand gebracht werden mußte, wurden in der Regel 10–16 Meßpunkte pro Kinetik genommen, bei Reaktionen, die sich in der Küvette verfolgen ließen, erhöhte man die Zahl der Meßpunkte auf 20–25.

Die *Reproduzierbarkeit* der *k*-Werte lag in der Anthracen-Reihe meist bei ±2%, bei Umsetzungen des Cyclopentadiens bei ±2–3%. Infolge der günstiger gelegenen Meßbanden des 9.10-Dimethyl-anthracens wurden Konzentrationsvariationen zur Ermittlung der (stets gefundenen 2.) Reaktionsordnung vorwiegend an diesem System durchgeführt, am Cyclopentadien nur in Sonderfällen.

Bei den kinetischen Messungen mit den feuchtigkeits- und alkaliempfindlichen Dienophilen 1.1-Dicyan-, Tricyan- und Tetracyanäthylen, Fumarsäuredichlorid und Dichlor-tetrafluorocyclobutanon, die in hoher Verdünnung im Molverhältnis Dien : Dienophil = 1:1 ausgeführt werden mußten, traten oberhalb der in Tab. 7 angegebenen Umsatzwerte Abweichungen von der 2. Reaktionsordnung auf. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in allen diesen Fällen mit einem Fehler von etwa ±10% behaftet.

Die *Auswertung* der kinetischen Messungen erfolgte graphisch durch Auftragen von *k · t* gegen *t*. Bedeuten *A*<sub>0</sub>, *B*<sub>0</sub> und *x* die Anfangskonzentrationen bzw. den Reaktionsumsatz in [Mol/l] sowie *k*<sub>2</sub> und *k*<sub>1</sub> die bimolekularen bzw. pseudomonomolekularen *RG*-Konstanten in [l/Mol·sec] bzw. [sec<sup>-1</sup>], so nehmen die integrierten Geschwindigkeitsgleichungen folgende Form an:

1. Für verschiedene Anfangskonzentrationen  $A_0 \neq B_0$

$$k_2 \cdot t = \frac{2.303}{B_0 - A_0} \log \frac{A_0 (B_0 - x)}{B_0 (A_0 - x)}$$

2. Für gleiche Anfangskonzentrationen  $A_0 = B_0$

$$k_2 \cdot t = \frac{1}{A_0 - x} - \frac{1}{A_0}$$

3. Für großen Dien- bzw. Dienophil-Überschuß

$$k_1 \cdot t = 2.303 \log \frac{A_0}{A_0 - x}; \quad k_2 = k_1 \frac{1}{B_0}$$

$A_0$  und  $B_0$  errechnen sich aus den Einwaagen,  $x$  wurde UV-spektroskopisch aus den gemessenen Extinktionswerten ermittelt. Die zur Bestimmung von  $x$  notwendigen Molextinktionen der reinen Reaktionspartner bzw. des Produktes der Umsetzung wurden durch drei unabhängige Einwaagen verschiedener Konzentration ermittelt, so daß gleichzeitig die Überprüfung des Gesetzes von LAMBERT-BEER im Meßbereich ermöglicht wurde.

Die nachstehenden Tab. 7 und 8 enthalten Daten für den untersuchten Temperaturbereich, die verwendeten Reaktionskonzentrationen und den verfolgten Umsatzbereich für die Umsetzungen des Cyclopentadiens und 9.10-Dimethyl-anthracens der Tab. 1 und 2.

Tab. 7. Daten für die kinetischen Messungen mit Cyclopentadien  
(die Nummern beziehen sich auf Tab. 1)

Nr.	Anfangskonzentration $C_0 \cdot 10^2$ (Mol/l)		Temp.-Intervall (Zahl d. Meß- temperaturen)	Gemessen von bis % Umsatz	$\epsilon^{\text{Dien}} \text{ a)}$ $\epsilon^{\text{Dienophil}}$ $\epsilon^{\text{Addukt}}$ (Meßwellen- länge in $m\mu$ )
	Dien	Dienophil			
1	Tetracyanäthylen 0.011            0.011		20° (1)	60—85	1 200 12 700 — (259)
2	Fumarsäuredichlorid 0.057—0.061    0.057—0.061		20° (1)	20—66	2 500 11 200 800 (230)
3	Tricyanäthylen 0.070—0.078    0.070—0.078		20° (1)	25—80	3 250 12 400 — (242.5)
4	2.2-Dichlor-tetrafluorcyclobutanon <sup>b)</sup> 0.245—0.315    0.360—0.690		20° (1)	26—88	3 180 80 — (242.5)
5	1.1-Dicyan-äthylen 2.37—2.70        2.37—2.70		20° (1)	10—55	3 250 900 — (242.5)

Tab. 7 (Fortsetzung)

Nr.	Anfangskonzentration $C_0 \cdot 10^2$ (Mol/l)		Temp.-Intervall (Zahl d. Meß- temperaturen)	Gemessen von bis % Umsatz	$\epsilon_{\text{Dien}}^{\text{a)}$ $\epsilon_{\text{Dienophil}}$ $\epsilon_{\text{Addukt}}$ (Meßwellen- länge in m $\mu$ )
	Dien	Dienophil			
6	<i>trans</i> -1.2-Bis-benzolsulfonyl-äthylen 0.405—0.445    0.405—0.445		15—40° (5)	10—80	3250 20000 410 (242.5)
7	<i>N</i> -Phenyl-maleinimid 0.210—0.230    0.210—0.230		20—40° (4)	8—85	3250 1650 1910 (242.5)
8	Maleinsäureanhydrid 0.196—0.270    0.196—0.270		15—40° (4)	5—75	3250 1020 60 (242.5)
9	<i>N</i> -Methyl-maleinimid 0.198—0.220    0.198—0.220		20—40° (3)	5—70	3250 1060 100 (242.5)
10	<i>trans</i> -1-Benzoyl-2-benzolsulfonyl-äthylen 1.39—3.88    1.39—3.88		15—40° (5)	15—80	— 14700 1600 (270)
11	<i>trans</i> -1.2-Dibenzoyl-äthylen 2.40—4.20    2.40—4.20		20—40° (4)	15—90	— 20300 2330 (270)
12	<i>p</i> -Benzochinon 4.86—10.9    4.86—10.9		20—40° (4)	12—80	3250 19400 3800 (242.5)
13	<i>cis</i> -1.2-Bis-benzolsulfonyl-äthylen 3.73—3.98    3.73—3.98		20—40° (4)	5—60 <sup>c)</sup>	3250 14200 300 (242.5)
14	Maleinsäuredinitril 12.5—15.1    12.5—15.1		20—40° (4)	10—80	3250 1650 — (242.5)
15	Fumarsäuredinitril 11.3—12.4    11.3—12.4		20—40° (4)	10—80	3250 1810 — (242.5)

Tab. 7 (Fortsetzung)

Nr.	Anfangskonzentration $C_0 \cdot 10^2$ (Mol/l)		Temp.-Intervall (Zahl d. Meß- temperaturen)	Gemessen von bis % Umsatz	$\epsilon_{\text{Dien}}^{\text{a)}$ $\epsilon_{\text{Dienophil}}^{\text{b)}$ $\epsilon_{\text{Addukt}}^{\text{c)}$ (Meßwellen- länge in $\mu$ .)
	Dien	Dienophil			
16	Fumarsäuredimethylester 13.4            13.4		20–40° (4)	10–80	3 250 1 360 — (242.5)
17	Dibenzoylacetylen 11.6–14.2    4.37–5.72		20° (1)	30–75 d)	— 22 500 12 300 (270)
18	Acetylendicarbonsäure-dimethylester 8.89–68.2    8.89–68.2		15–40° (4)	10–75	— 25 1 250 (280)
19	Cyclopenten-(1)-dion-(3.5) 5.57–16.5    5.57–16.5		20–40° (4)	2–40 c)	3 250 1 270 11 680 (242.5)
20	<i>cis</i> -1.2-Dibenzoyl-äthylen 4.86–47.3    4.86–6.70		20–70° (4)	10–85	470 17 300 4 110 (265)
21	Acrylsäuremethylester 34.5–37.4    342–394		20–40° (4)	10–85	3 250 100 — (242.5)
22	Acrylsäurenitril 38.4            564–605		20° (1)	7–78	3 250 — — (242.5)
23	Maleinsäuredimethylester e) 38.0–52.8    38.0–52.8		20–80° (5)	5–74	3 250 810 — (242.5)
24	Cyclopentadien 214–369        —		40–80° (5)	5–75	3 250 3 250 — (242.5)

a)  $\epsilon_{\text{Dien}}$ ,  $\epsilon_{\text{Dienophil}}$  und  $\epsilon_{\text{Addukt}}$  bedeuten die Molextinktionen der Reaktionspartner bei der Meßwellenlänge.

b) In Methylenchlorid als Lösungsmittel.

c) Bei höherem Umsatz fällt das Addukt aus.

d) Bis 30% Umsatz nicht völlig linear.

e) Die Dimerisierung des Cyclopentadiens ist bei der Berechnung der  $k_2$ -Werte und der Aktivierungsparameter nicht berücksichtigt.

Tab. 8. Daten für die kinetischen Messungen mit 9.10-Dimethyl-anthracen (die Nummern sind die gleichen wie in Tab. 2)

Nr.	Anfangskonzentrationen $C_0$		Temperaturintervall (Zahl der Meßtemperaturen)	Gemessen von bis % Umsatz
	9.10-Dimethyl-anthracen $C_0 \cdot 10^3$ (Mol/l)	Dienophil $C_0 \cdot 10^2$ (Mol/l)		
1	Maleinsäureanhydrid 9.09—9.21	0.91—0.92	60—100° (3)	13—83
2	Fumarsäuredichlorid 9.40—9.68	11.1—90.8	20—39° (4)	13—93
3	Fumarsäuredinitril 0.996—20.2	1.01—59.8	97—130° (4)	6—96
4	Maleinsäuredinitril 1.00—19.9	3.09—5.18	100—130° (5)	10—94
5	<i>trans</i> - $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester 0.929—1.01	9.95—19.8	130° (1)	10—90
6	Citraconsäureanhydrid 0.943—56.3	8.53—31.3	99—130° (4)	10—90
7	<i>cis</i> - $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester 0.915—74.5	3.13—34.3	130° (1)	10—80
8	Fumarsäuredimethylester 19.6—49.5	9.63—21.5	105—140° (5)	8—88
9	Fumarsäurediäthylester 0.970	33.8—48.7	130° (1)	10—86
10	Acrylsäurephenylester 0.970—65.5	14.0—31.9	130° (1)	8—90
11	Acrylsäurenitril 0.957—60.8	48.1—193	100—130° (5)	10—90
12	Acetylendicarbonsäure-dimethylester 12.2—61.7	9.70—72.1	110—140° (5)	8—93
13	Acrylsäuremethylester 0.945—60.6	32.9—129	100—130° (5)	5—90
14	<i>p</i> -Nitro-styrol 55.8—69.8	78.7—123	130° (1)	10—96
15	Methacrylsäurenitril 0.920—61.2	84.6—400	99—130° (5)	8—90
16	Methacrylsäuremethylester 0.940—61.6	59.2—330	99—130° (4)	5—85
17	Propiolsäuremethylester 0.990—48.5	72.3—269	110—130° (3)	5—70
18	Styrol 38.6—75.8	300—378	100—130° (4)	10—90
19	<i>p</i> -Methoxy-styrol 54.2—73.2	140—170	130° (1)	10—87
20	Bicyclo[2.2.1]hepten-(2) 0.881—0.905	240—327	130° (1)	5—75
21	Maleinsäuredimethylester 49.2—93.4	140—245	120—150° (4)	2—80
22	Zimtsäuremethylester 0.880—0.905	210—230	130° (1)	5—65
23	Crotonsäurenitril 67.0	340—350	130° (1)	5—70
24	Cyclopenten 0.970—53.2	270—470	115—150° (5)	10—75

Tab. 8 (Fortsetzung)

Nr.	Anfangskonzentrationen $C_0$		Temperaturintervall (Zahl der Meßtemperaturen)	Gemessen von bis % Umsatz
	9.10-Dimethyl-anthracen $C_0 \cdot 10^3$ (Mol/l)	Dienophil $C_0 \cdot 10^2$ (Mol/l)		
25	Crotonsäuremethylester 57.5–73.3		130–150° (3)	5–80
26	1.1-Dicyan-äthylen 1.20			
27	Tricyanäthylen 0.741–1.03		20° (1)	25–95
			20° (1)	35–80

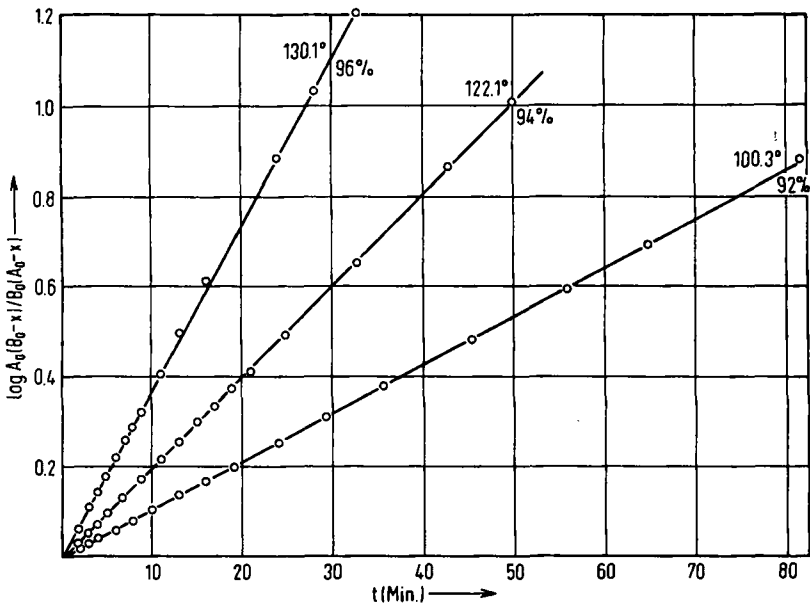
Alle Kinetiken außer der Nr. 14 wurden am Absinken der Meßbande bei 379  $\mu\mu$  verfolgt; wie verschiedene Testkinetiken zeigten, führte die Auswertung mit Hilfe der Absorptionsbanden bei 360 bzw. 401  $\mu\mu$  zu den gleichen  $RG$ -Konstanten. Die Kinetik mit *p*-Nitro-styrol (Nr. 14) ließ sich vorteilhaft bei 401  $\mu\mu$  vermessen; hier trägt das Dienophil nur noch mit einer Molextinktion von 34 zur Gesamtabsorption bei.

Die Temperaturabhängigkeit der  $RG$ -Konstanten führte über die Gleichung von **ARRHENIUS**

$$\log k = \log A - \frac{E_A}{2.303 R \cdot T}$$

bzw. die Gleichung von **EYRING**

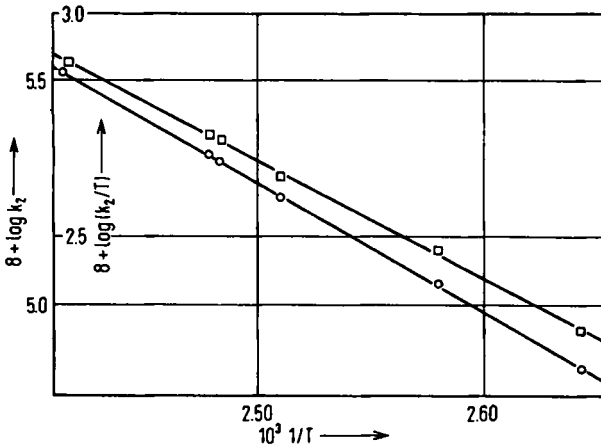
$$\log k/T = \log k_B/h + \Delta S^*/2.303 R - \Delta H^*/2.303 RT$$



Abbild. 1. Kinetik der Umsetzung von 9.10-Dimethyl-anthracen mit Maleinsäuredinitril in Dioxan bei drei verschiedenen Temperaturen



zu den Aktivierungsparametern  $\log A$ ,  $E_A$  bzw.  $\Delta S^\ddagger$  und  $\Delta H^\ddagger$ . In die EYRING-Gleichung wurde  $k_2$  in den Dimensionen (l/Mol·sec) eingesetzt. In der Regel lagen die graphisch ermittelten  $E_A$ - bzw.  $\Delta H^\ddagger$ -Werte innerhalb von  $\pm 0.3$ – $0.4$  kcal/Mol.



Abbild. 2. Auftragung von  $\log k_2$  nach ARRHENIUS ( $\circ$ ) bzw.  $\log(k_2/T)$  nach EYRING ( $\square$ ) gegen  $1/T$  für die Umsetzung von 9.10-Dimethyl-anthracen mit Fumarsäuredimethylester in Dioxan

Abbild. 1 und 2 bieten die Kinetik der DIELS-ALDER-Addition des Maleinsäuredinitrils an 9.10-Dimethyl-anthracen bzw. die Temperaturabhängigkeit der  $RG$  für die Vereinigung des Anthracen-Derivats mit Fumarsäuredimethylester.