

JÜRGEN SAUER, DIETRICH LANG<sup>1)</sup> und HUBERT WIEST<sup>1)</sup>

Eine Studie der DIELS-ALDER-Reaktion, II<sup>2)</sup>

**Das Additionsvermögen *cis-trans*-isomerer Dienophile  
bei Dienadditionen  
(mit und ohne Aluminiumchlorid-Katalyse)**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Juni 1964)

Von geometrisch isomeren Dienophilen addiert sich jeweils die *trans*-Verbindung erheblich rascher an Diene; eine Ausnahme bilden lediglich die isomeren 1.2-Dicyan-äthylene. In Gegenwart von Aluminiumchlorid ist dagegen die Vereinigung des Fumarsäuredimethylesters mit 9.10-Dimethyl-anthracen vor der des Maleinsters in der Geschwindigkeit nur schwach bevorzugt.

Gegenüber Cyclopentadien und 9.10-Dimethyl-anthracen zeigten von *cis-trans*-isomeren Dienophilen jeweils die *trans*-Verbindungen teilweise erheblich höhere Reaktivität<sup>2)</sup>. Da dieses Geschwindigkeitsphänomen auch bei 1.3-Dipolaren Additionen beobachtet wurde<sup>3)</sup>, während bei anderen Additionsreaktionen an *cis-trans*-Paare<sup>4-9)</sup> vergleichbare Reaktivität bzw. ein Vorzug der *cis*-Verbindung auftritt, erschien eine eingehendere Untersuchung dieses Phänomens angebracht.

A. DIENADDITIONEN OHNE ALUMINIUMCHLORID-KATALYSE

Der bereits an einem cyclischen (Cyclopentadien) und einem aromatischen Dien (9.10-Dimethyl-anthracen) erkannte Vorzug der *trans*-Verbindung fand sich auch bei einem offenkettigen Dien. 2.3-Dimethyl-butadien erwies sich für diese Untersuchungen als günstig; es zeigt bei genügender Reaktivität hinreichende thermische Stabilität. Allerdings erschwerte die Polymerisationsfreudigkeit des Diens das Arbeiten bei höherer Temperatur. Die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten (*RG*-Konstanten) war geringer, die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelten Aktivierungsparameter sind mit einem größeren Unsicherheitsfaktor belastet als beispielsweise bei den Reaktionen des 9.10-Dimethyl-anthracens. Tab. I gibt eine Gegenüber-

<sup>1)</sup> Aus den Dissertationen D. LANG und H. WIEST, Univ. München 1963.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT, Chem. Ber. **97**, 3183 [1964], vorstehend, und J. SAUER, D. LANG und H. WIEST, Z. Naturforsch. **17b**, 206 [1962].

<sup>3)</sup> R. HUISGEN, H. J. STURM und H. WAGENHOFER, Z. Naturforsch. **17b**, 202 [1962]; R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 742 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633 [1963].

<sup>4)</sup> B. E. SWEDLUND und P. W. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 630.

<sup>5)</sup> I. D. MORTON und P. W. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1945**, 129.

<sup>6)</sup> E. HÄGGLUND und A. RINGBOM, Z. anorg. allg. Chem. **150**, 231 [1926].

<sup>7)</sup> C. WALLING, Free Radicals in Solution, S. 118, J. Wiley & Sons, Inc. New York 1957.

<sup>8)</sup> W. v. E. DOERING und W. A. HENDERSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 [1958].

<sup>9)</sup> N. R. SLOBODKIN und N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5837 [1960].

stellung der Verhältnisse  $k_{trans} : k_{cis}$  für die drei untersuchten Diene, Tab. 2 bietet die  $RG$ -Konstanten für die Vereinigung mit 2,3-Dimethyl-butadien sowie die Aktivierungsparameter; bei den Systemen 1, 2, 3, 5 und 8 wurden die  $k_{100^\circ}$ -Werte mit Hilfe der Aktivierungsparameter errechnet (s. auch exp. Teil).

Tab. 1. Verhältnisse  $k_{trans} : k_{cis}$  für die Additionen *cis-trans*-isomerer Dienophile an (1) Cyclopentadien (bei  $40^\circ$ ), (2) 2,3-Dimethyl-butadien (bei  $100^\circ$ ) und (3) 9.10-Dimethyl-anthracen (bei  $130^\circ$ )

Nr.	Dienophil	Verhältnis $k_{trans} : k_{cis}$		
		(1)	(2)	(3)
1	$C_6H_5CO-CH=CH-SO_2C_6H_5$	282	187	—
2	$C_6H_5CO-CH=CH-COC_6H_5$	149	740	—
3	$CH_3O_2C-CH=CH-CO_2CH_3$	82	—	105
4	$C_6H_5SO_2-CH=CH-SO_2C_6H_5$	44	83	—
5	$NC-CH=CH-CO_2CH_3$	—	—	2.00
6	$NC-CH=CH-CN$	1.03	1.15	1.04

Tab. 2.  $RG$ -Konstanten bei  $100^\circ$  und Aktivierungsparameter der Additionen *cis-trans*-isomerer Dienophile an 2,3-Dimethyl-butadien in Dioxan

Nr.	Dienophil	$10^5 \cdot k_2$ (l/Mol·sec)	$E_A^a)$	$\log A$	$\Delta H^+ a)$	$\Delta S^+$
1	<i>trans</i> -1,2-Dibenzoyl-äthylen	1440	15.9	7.46	15.5	-26
2	<i>cis</i> -1,2-Dibenzoyl-äthylen	1.94	16.2	4.76	15.1	-40
3	<i>trans</i> -1,2-Bis-benzolsulfonyl-äthylen	1060	11.9	5.01	11.0	-39
4	<i>cis</i> -1,2-Bis-benzolsulfonyl-äthylen	12.8	15.7	5.29	14.6	-38
5	<i>trans</i> -1-Benzoyl-2-benzol-sulfonyl-äthylen	772	12.4	5.14	11.7	-38
6	<i>cis</i> -1-Benzoyl-2-benzol-sulfonyl-äthylen	4.13	14.4	4.08	13.7	-42
7	Fumarsäuredinitril	22.4	17.8	6.80	17.0	-30
8	Maleinsäuredinitril	19.4	16.3	5.87	15.6	-34

<sup>a)</sup> In kcal/Mol.

In allen Fällen führte, wie die präparative Untersuchung zeigte, die Vereinigung mit den isomeren Dienophilen zu *diastereomeren Addukten*, d. h. es handelt sich um *stereospezifische cis-Additionen*, wie sie, von einer Ausnahme abgesehen<sup>10)</sup>, bei DIELS-ALDER-Additionen gefunden werden<sup>11)</sup>.

Bzüglich der Konfiguration der verwendeten isomeren  $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester bestehen Diskrepanzen in der Literatur. J. W. C. CRAWFORD, N. MCLEISH und T. K. WOOD<sup>12)</sup> erhielten bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Chlor-acrylester mit Kaliumcyanid in wäßrigem Medium ein

<sup>10)</sup> J. B. HENDRICKSON, J. Amer. chem. Soc. **84**, 653 [1962].

<sup>11)</sup> J. G. MARTIN und R. K. HILL, Chem. Reviews **61**, 537 [1961].

<sup>12)</sup> IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., Amer. Pat. 2293969, C. A. **37**, 2748 [1943].

durch Destillation trennbares Gemisch isomerer  $\beta$ -Cyan-acrylsäureester, deren Konfigurationszuordnung auf Grund der unterschiedlichen Siedepunkte erfolgte. P. KURTZ<sup>13)</sup> isolierte bei der Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Propiolsäuremethylester in Gegenwart von Kaliumcyanid *trans*- $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester; die Konfiguration bewies er durch Verseifen zu Fumarsäure. In Anbetracht der bei nucleophilen Anlagerungen an Dreifachbindungen beobachteten *trans*-Additionen<sup>14)</sup> war für die Umsetzung des Propiolsäuremethylesters mit Blausäure/Kaliumcyanid das *cis*-Isomere zu erwarten. Die Nacharbeitung der Vorschrift von P. KURTZ lieferte ein Produkt, dessen IR-Spektrum mit dem des *cis*- $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylesters übereinstimmte, der aus Maleinamidsäure gewonnen war<sup>15)</sup>; die Addition von Blausäure an Propiolerster liefert also das *cis*-Isomere, die Isomerisierung zur *trans*-Reihe erfolgt offensichtlich bei der Verseifungsreaktion. Eine eindeutige Konfigurationszuordnung gelang mit Hilfe des NMR-Spektrums. In Tetrachlorkohlenstofflösung zeigten der nach l. c.<sup>12)</sup> bzw. l. c.<sup>15)</sup> gewonnene *trans*- bzw. *cis*- $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester mit Schmp. 33–35° bzw. 34–36° für die olefinischen Protonen je ein AB-Aufspaltungsschema. Die Kopplungskonstanten ( $J_{AB} = 16.2$  Hz,  $\nu_A = 3.24$   $\tau$ ,  $\nu_B = 3.46$   $\tau$  für die *trans*-Verbindung;  $J_{AB} = 11.3$  Hz,  $\nu_A = 3.36$   $\tau$ ,  $\nu_B = 3.88$   $\tau$  für die *cis*-Verbindung) stehen mit den angegebenen Konfigurationen im Einklang; von *cis-trans*-Isomeren zeigen die *trans*-Verbindungen die größeren Werte für  $J$ <sup>16)</sup>.

Bei dem aus Tab. 1 ersichtlichen Geschwindigkeitsvorzug des *trans*-Isomeren könnte es sich um ein für Cycloadditionen allgemeingültiges Phänomen handeln; bei 1,3-Dipolaren Additionen wird es in ähnlicher Weise beobachtet, für Cycloadditionen zu Vierringen liegen leider noch keine entsprechenden Daten vor. Bei der Reaktion geometrisch isomerer Olefine mit elektrophilen und nucleophilen Agentien dagegen reagiert teilweise sogar die *cis*-Verbindung rascher<sup>4–9)</sup>.

Wir führen den Vorzug der *trans*-Verbindung auf ein sterisches Phänomen zurück. Im *trans*-Dienophil vermögen sich beide aktivierenden Liganden koplanar mit der Dienophil-Doppelbindung einzustellen; ihr elektronenanziehender, aktivierender Einfluß, der für den Reaktionserfolg wichtig ist<sup>2)</sup>, kommt voll zur Geltung. Das STUART-BRIEGLER-Kalottenmodell zeigt für die *cis*-Verbindung, beispielsweise das *cis*-Dibenzoyläthylen, daß eine analoge ebene Einstellung der beiden aktivierenden Benzoylreste wegen der dabei auftretenden VAN DER WAALS-Pressung unmöglich ist. Die ebene Anordnung eines aktivierenden Substituenten mit der Dienophil-Doppelbindung ist nur möglich, wenn der zweite weitgehend aus der Koplanarität herausgedreht ist. Das Nachlassen der sterischen Spannung wird dabei mit einem Verlust an Konjugationsenergie erkauft. Vermutlich wählt das Molekül eine Kompromißlösung, wobei beide Reste nur teilweise verdrillt sind.

Die sterische Mesomeriehemmung im *cis*-Dienophil ließ sich auch eindeutig aus den UV-Spektren diagnostizieren; dem kürzeren konjugierten System im *cis*-Isomeren entspricht ein kürzerwelliges Absorptionsmaximum mit meist geringerer Molextinktion. Im *cis*-Dienophil ist also die aktivierende Kraft eines Substituenten (durch

<sup>13)</sup> Liebigs Ann. Chem. 572, 23 [1951].

<sup>14)</sup> W. E. TRUCE und M. M. BOUDAKIAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2748 [1956]; W. E. PARHAM und J. HEBERLING, ebenda 77, 1175 [1955].

<sup>15)</sup> C. K. SAUERS und R. J. COTTER, J. org. Chemistry 26, 6 [1961].

<sup>16)</sup> L. M. JACKMANN, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, New York 1959.

mesomeren Einfluß) größtenteils erloschen. Das *trans*-Isomere trägt *beide* aktivierenden Liganden in koplanarer Anordnung, ihr reaktionsfördernder Einfluß kommt voll zur Geltung.

Mit abnehmendem Raumbedarf der Substituenten an der Dienophil-Doppelbindung verliert dieses Phänomen an Bedeutung, wie die fallenden  $k_{\text{trans}}:k_{\text{cis}}$ -Verhältnisse der Tab. 1 beim Übergang von den Benzoyl- über die Methoxycarbonyl- zu den Cyan-Verbindungen zeigen. Die stäbchenförmige Nitrilfunktion erlaubt auch im *cis*-Isomeren die koplanare Einstellung beider Liganden, der Unterschied *trans*:*cis* erlischt. Bereits der Austausch *einer* Carbonesterfunktion im Maleinester gegen die Cyangruppe macht offensichtlich eine weitgehende Planierung des Dienophils möglich, wie das Absinken des  $k_{\text{trans}}:k_{\text{cis}}$ -Verhältnisses von 105 auf 2 beim Übergang zu den isomeren Cyanacrylestern zeigt. Da die Benzolsulfonylgruppe vorwiegend durch ihren induktiven Einfluß aktiviert, ist der Reaktivitätsunterschied *trans*:*cis* bei den Bis-benzolsulfonyl-äthylenen kleiner als bei den entsprechenden Dibenzoylverbindungen.

Eine zweite, bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zur Erklärung des *trans-cis*-Phänomens diskutierte Ursache<sup>3)</sup> hat vermutlich bei DIELS-ALDER-Reaktionen geringere Bedeutung. Die Modellbetrachtung zeigt, daß beim Übergang zu den Addukten der *cis*-Dienophile mit Cyclopentadien und 9,10-Dimethyl-anthracen die Pressung der Wirkungsradien der Reste R an der Dienophil-Doppelbindung wegen der Schrumpfung der Bindungswinkel am Dienophil von 120° auf 109°, dem Übergang von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -Hybridisierung im Zuge der Dienaddition entsprechend, zunimmt. Diese hemmende sterische Wechselwirkung macht sich bereits teilweise im Übergangszustand der Reaktion bemerkbar und tritt wiederum nur beim *cis*-Dienophil auf. Da sich bei DIELS-ALDER-Reaktionen die Bindungshybridisierung der Komponenten im Übergangszustand noch nicht stark geändert hat, wie die geringen sekundären Isotopieeffekte zeigen<sup>2)</sup>, kann der oben diskutierte Effekt noch kaum wirksam werden. Die Tatsache, daß auch bei der Vereinigung mit dem offenkettigen 2,3-Dimethyl-butadien die gleichen *trans-cis*-Verhältnisse gefunden werden, kann gleichfalls als Gegenargument gewertet werden. Die Betrachtung des DREIDING-Modells lehrt nämlich, daß die Pressung der Reste R bei der Adduktbildung mit 2,3-Dimethyl-butadien nicht größer wird. Die Substituenten R des *cis*-Dienophils erscheinen im Addukt axial und äquatorial, während bei der Adduktbildung mit dem *trans*-Dienophil beide Reste R die günstigeren Äquatorialpositionen einnehmen.

Da mit Ausnahme der Cyanverbindungen bei Dienadditionen von geometrisch isomeren Dienophilen die *trans*-Verbindungen rascher reagieren, bietet sich ein *kinetisches Kriterium für die Konfigurationszuordnung* solcher Isomerenpaare an. Die Entscheidung, welchem der beiden Bis-benzolsulfonyl-äthylene die energieärmere *trans*-Konfiguration zukommt, ließ sich beispielsweise nur auf der Vorstufe der 1,2-Bisphenylmercapto-äthylene fällen, die bei der Oxydation die Sulfone liefern<sup>17)</sup>. Die Geschwindigkeitsphänomene der Tab. 1 bestätigen die Richtigkeit dieser indirekten Zuordnung.

<sup>17)</sup> W. E. TRUCE und R. J. McMANIMIE, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5745 [1954]; W. E. PARHAM und J. HEBERLING, ebenda **77**, 1175 [1955].

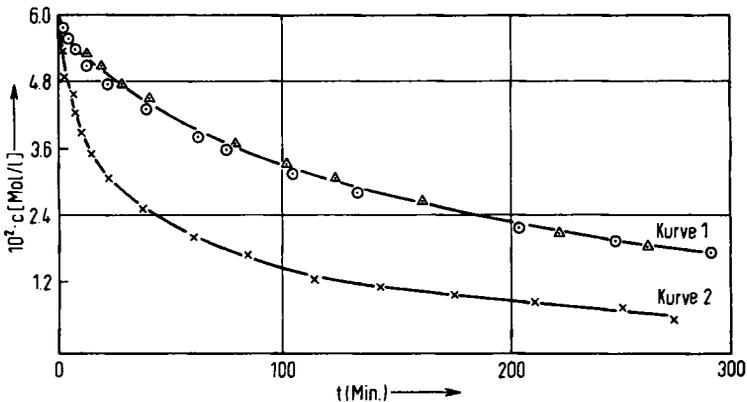
## B. DIENADDITIONEN MIT ALUMINIUMCHLORID-KATALYSE

Die Geschwindigkeit von DIELS-ALDER-Reaktionen läßt sich durch Aluminiumchlorid stark steigern, wie jüngst P. YATES und P. EATON<sup>18)</sup> zeigen konnten; auch andere LEWIS-Säuren zeigen vergleichbare Katalysewirkung<sup>19,20)</sup>.

Verschiedene Diskrepanzen der Literatur<sup>21)</sup> gaben Anlaß zu einer Untersuchung der Katalysewirkung des Aluminiumchlorids. So soll z. B. Aluminiumchlorid wohl die Anlagerung des Fumarsäuredimethylesters bzw. -diäthylesters und des Maleinsäurediäthylesters, nicht dagegen die des Maleinsäuredimethylesters an Anthracen katalysieren. Entgegen den Befunden bei anderen Systemen war bei der Umsetzung von Maleinsäurediäthylester mit Anthracen erst das zweite Äquivalent des Katalysators von Wirkung.

In reinstem Methylenchlorid ist Aluminiumchlorid praktisch unlöslich; Suspensionen der LEWIS-Säure gehen nach Zugabe von 1 Moläquivalent Methanol, Äthanol oder Diäthyläther in Lösung; die stabilen Lösungen zeigen katalytische Wirksamkeit. Die Katalyse durch Aluminiumchlorid läßt sich also auch im inerten Solvens in homogener Phase durchführen. Entgegen den Befunden von P. EATON am Anthracen selbst<sup>21)</sup> ließ sich die Anlagerung von Fumar- und Maleinsäuredimethylester an 9.10-Dimethyl-anthracen katalytisch beschleunigen. Bei Zugabe von 3 Äquivalenten Äthanol zur Methylenchlorid-Suspension des Aluminiumchlorids erhielt man gleichfalls eine klare Lösung, deren katalytische Wirksamkeit jedoch praktisch erloschen war; Aluminiumäthylat ist im gleichen Solvens nahezu unlöslich.

Für eine exakte kinetische Analyse erwies sich das System Fumar- bzw. Maleinsäuredimethylester/9.10-Dimethyl-anthracen/Aluminiumchlorid/Äthanol in Methylenchlorid zu komplex. Wir beschränken daher die Diskussion auf Zeit-Umsatz-Kurven.



Abbild. 1. Umsetzung von 9.10-Dimethyl-anthracen mit 1 Moläquiv. Malein- (Kurve 1) bzw. Fumarsäuredimethylester (Kurve 2) in Gegenwart von 1 ( $\Delta$ ) und 2.5 ( $\circ$ ) Moläquiv. (Kurve 1) bzw. 1 Moläquiv. ( $\times$ )  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Kurve 2) in reinstem Methylenchlorid; Abnahme der Konzentration an 9.10-Dimethyl-anthracen ( $C_0 = 6.00 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l])

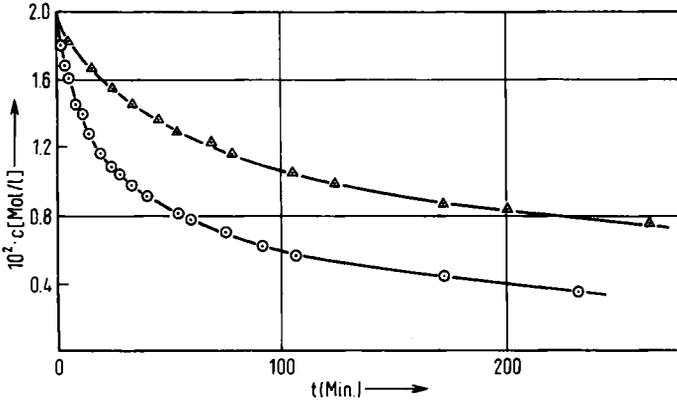
<sup>18)</sup> J. Amer. chem. Soc. **82**, 4436 [1960].

<sup>19)</sup> G. I. FRAY und R. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **83**, 249 [1961].

<sup>20)</sup> C. F. H. ALLEN, R. W. RYAN und J. A. VAN ALLAN, J. org. Chemistry **27**, 778 [1962].

<sup>21)</sup> Dissertat. P. EATON, Harvard Universität 1960 (Cambridge, Mass. USA).

Sowohl die Additions­geschwindigkeit des Malein-, wie auch des Fumarsäuredimethyl­esters an 9.10-Dimethyl-anthracen ließ sich durch 1 Moläquivalent  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in homogener Methyl­chloridlösung erhöhen. Die Beschleunigungsfaktoren über-



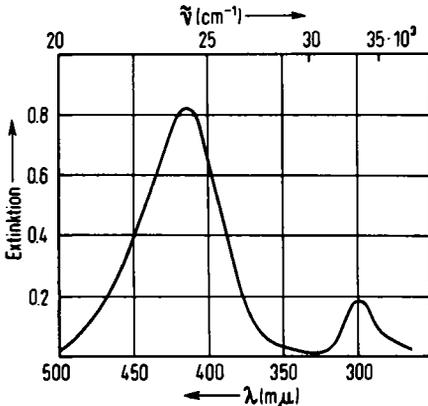
Abbild. 2. Umsetzung von 9.10-Dimethyl-anthracen mit 1 Moläquiv. Fumarsäuredimethyl­ester in Gegenwart von 1 ( $\Delta$ ) bzw. 2.5 ( $\circ$ ) Moläquiv.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  in reinstem Methyl­chlorid; Abnahme der Konzentration an Dimethylanthracen ( $C_0 = 2.00 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l])

schreiten beim Fumarester einen Wert von 1000 gegenüber der unkatalysierten Reaktion. Interessanterweise ist der Reaktivitätsunterschied zwischen den geometrisch isomeren Dienophilen recht klein (Abbild. 1); aus den Aktivierungsparametern errechnet sich für Dioxan als Lösungsmittel bei  $20^\circ$  ein Verhältnis  $k_{\text{trans}}:k_{\text{cis}}$  von etwa 1300. Während ein Überschuß des Katalysators die Anlagerungsgeschwindigkeit des Maleinesters nicht beeinflußt (Abbild. 1), verläuft die Vereinigung des Anthracen­derivats mit Fumarester in Gegenwart von 2.5 Moläquiv. des Katalysators deutlich rascher (Abbild. 2). Die Produktanalyse lehrte, daß in Übereinstimmung mit Befunden der Literatur<sup>18)</sup> auch in Gegenwart des Katalysators die strenge *cis*-Addition an das Dienophil gewahrt bleibt; man erhält mit und ohne Katalysator die gleichen diastereomeren Addukte.

Wie kann man die katalytische Wirksamkeit des Aluminiumchlorids erklären? In Gegenwart eines Äquivalents Äthanol könnte man eine BRÖNSTED-Säurekatalyse durch die komplexe Säure  $\text{H}(\text{AlCl}_3\text{OC}_2\text{H}_5)$  diskutieren. Daß auch in Anwesenheit von 1 Moläquivalent Diäthyläther das gleiche Katalysephänomen beobachtet wird, spricht mehr für eine LEWIS-Säurekatalyse. Die Alkohole bzw. Diäthyläther übernehmen offensichtlich nur die Rolle des Lösungsvermittlers; vermutlich wird im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion das Aluminiumchlorid vom Malein- bzw. Fumarester übernommen. Daß die Carbonylfunktion im Dienophil der Sitz der LEWIS-Säure ist, zeigen die im Bereich von  $5-6.5 \mu$  aufgenommenen IR-Spektren. Mit zunehmendem Überschuß an  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bzw.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wurde in  $6 \cdot 10^{-2}$  molarer Esterlösung die Carbonylabsorption fortschreitend von  $5.80$  nach  $6.05 \mu$  verschoben. Durch die Komplexbildung des Aluminiumchlorids mit der Estergruppierung tritt eine erhebliche Elektronenverarmung der Dienophil-Doppelbindung, als Folge davon ein starker Anstieg der Additions-RG ein. Die beobachtete strenge *cis*-Addition an die verwendete

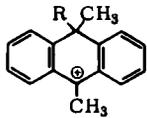
ten Dienophile macht es vorerst nicht notwendig, für Dienadditionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid einen Wechsel im Mechanismus anzunehmen. Für das Absinken des *trans* : *cis*-Verhältnisses gegenüber der unkatalysierten Reaktion gibt es noch keine befriedigende Deutung.

Eine Aktivierung des Diens durch Aluminiumchlorid ist höchst unwahrscheinlich. In Gegenwart eines genügenden Überschusses an  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  erhält man in Methylenchlorid mit 9.10-Dimethyl-anthracen tiefgelbe Lösungen (Abbild. 3).



Abbild. 3  
Gemessene Extinktionswerte einer Lösung von 0.584 mg 9.10-Dimethyl-anthracen in 10 ccm Methylenchlorid in Gegenwart von 1400 Moläquiv.  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Schichtdicke 0.100 cm

Bei Zugabe von Maleinsäuredimethylester kehrt das Spektrum des Anthracens zurück, offensichtlich wird das Aluminiumchlorid vom „basischeren“ Ester übernommen. Die bei



kinetischen Versuchen verwendeten Lösungen dagegen waren praktisch farblos. Das in Abbild. 3 wiedergegebene Spektrum tritt auch beim Lösen von 9.10-Dimethyl-anthracen in konz. Schwefelsäure ( $\lambda_{\text{max}} 410 \text{ m}\mu$ ) bzw. beim Schütteln einer Lösung des Anthracens in Methylenchlorid mit einer Aluminiumchlorid-Suspension auf. In Analogie zu Literaturbefunden<sup>22)</sup> schreiben wir der farbgebenden Spezies die Struktur nebenstehenden Carbeniumions zu; die hohe Luftempfindlichkeit dieser Lösungen steht damit im Einklang.

Herrn Professor Dr. R. HUISGEN danken wir herzlich für die freundliche Förderung dieser Arbeit, der MAX-BUCHNER-Forschungsstiftung für die großzügige Gewährung eines Stipendiums.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

UV-Messungen wurden mit dem Gerät PMQ II der Firma Zeiss, IR-Untersuchungen mit dem Infracord-Spektrographen Modell III der Firma Leitz, Kernresonanzmessungen mit dem Gerät Varian A 60 der Firma Varian Associates, Molekulargewichtsbestimmungen mit dem Osmometer der Firma Mechrolab ausgeführt. Alle Schmp.- und Sdp.-Angaben sind unkorrigiert.

Dioxan und die in der Tab. 1 verwendeten Dienophile wurden dargestellt oder gereinigt, wie in l. c.<sup>2)</sup> beschrieben.

<sup>22)</sup> Z. B. B. M. KILPATRICK und F. LUBORSKY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 577 [1953]; M. KILPATRICK und H. H. HYMAN, ebenda **80**, 77 [1958]; E. L. MACKOR, A. HOFSTRA und J. H. VAN DER WAALS, Trans. Faraday Soc. **54**, 66 [1958], dort finden sich weitere Literaturhinweise.

*cis*- $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester war nach l. c.<sup>15)</sup> zugänglich, mehrfaches Umlösen aus Methanol (Tiefkühlung) ergab ein bei 34–36° schmelzendes Präparat, das auf S. 3210 diskutierte NMR-Spektrum aufwies (604 mg + 2 ccm CCl<sub>4</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (111.1) Ber. C 54.05 H 4.54 N 12.61 Gef. C 54.06 H 4.60 N 12.33

Umsetzung von Propiolsäuremethylester mit wasserfreier Blausäure zu *cis*- $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester<sup>12)</sup>: Zu 14.0 g Propiolsäuremethylester und 200 mg Kaliumcyanid ließ man 6.5 g wasserfreie Blausäure fließen. Die sich langsam nach Braun verfärbende Reaktionsmischung erwärmte sich 1 Stde. auf Rückflußtemperatur. Dann wurde 2 Stdn. auf 60° Badtemperatur erwärmt und 6 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Die frakt. Destillation lieferte neben polymerem Rückstand 5.45 g  $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester, dessen IR-Spektrum mit dem des *cis*-Isomeren<sup>15)</sup> übereinstimmte.

*trans*- $\beta$ -Cyan-acrylsäuremethylester wurde nach l. c.<sup>12)</sup> dargestellt. Aus 60.0 g  $\alpha$ -Chlor-acrylsäuremethylester erhielt man nach Aufarbeitung bei der Feinfraktionierung 14.7 g mit Sdp.<sub>12</sub> 74–76°. Die Fraktion erstarrte bei Kühlung, die Kristalle wurden abgesaugt und mehrfach aus Methanol (Tiefkühlung) umgelöst: 4.1 g mit Schmp. 33–35°. Das NMR-Spektrum (s. S. 3210) wurde in CCl<sub>4</sub> (250 mg Substanz + 0.5 ccm CCl<sub>4</sub>, Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen.

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (111.1) Ber. C 54.05 H 4.54 N 12.61 Gef. C 53.83 H 4.71 N 12.37

#### Darstellung der Diels-Alder-Addukte des 2.3-Dimethyl-butadiens

Die DIELS-ALDER-Addukte des Cyclopentadiens und 9.10-Dimethyl-anthracens sind in der vorstehenden Arbeit<sup>2)</sup> beschrieben.

Tab.3. Darstellung der Addukte des 2.3-Dimethyl-butadiens mit *cis*-*trans*-Dienophilen in Dioxan

Nr.	mMol	Dienophil	mMol Dien	ccm Dioxan (Reakt.-Temp.; Reakt.-Zeit Stdn.)	% Reinausb. Schmp. (umgelöst aus)	Lit.-Schmp.
1	4.23	<i>trans</i> -1.2-Dibenzoyl-äthylen	13.0	11 (20°; 36)	91 (107–108° (Äthanol))	111–111.5° <sup>23)</sup>
2	1.79	<i>cis</i> -1.2-Dibenzoyl-äthylen	11.3	10 (100°; 60)	80 (132–133° (Cyclohexan))	111–111.5° <sup>23)</sup>
3	8.55	<i>cis</i> -1.2-Bis-benzol-sulfonyl-äthylen	8.55	10 (100°; 25)	92 (161–162° (Methanol))	—
4	1.87	<i>trans</i> -1-Benzoyl-2-benzolsulfonyl-äthylen	8.42	10 (100°; 45)	77 (64° (Äther))	flüssig <sup>24)</sup>
5	1.82	<i>cis</i> -1-Benzoyl-2-benzol-sulfonyl-äthylen	7.97	10 (100°; 45)	79 (130–131° (Äthanol))	—
6	103	Fumarsäuredinitril	170	20 (100°; 40)	90 (123–124° (Petroläther))	120.5–121.5° <sup>25)</sup>

<sup>23)</sup> R. ADAMS und M. H. GOLD, J. Amer. chem. Soc. 62, 56 [1940].

<sup>24)</sup> H. R. SNYDER und D. P. HALLADA, J. Amer. chem. Soc. 74, 5595 [1952].

<sup>25)</sup> V. G. YASHUNSKII, A. P. TEREŦ'EV und Y. G. NEKHLIN, Zhur. Obshchei Khim. 26, 723 [1956], C. A. 50, 14 587 [1956].

## Elementaranalysen für die Addukte der Tab. 3

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	C		H	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
2	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	(318.4)	82.98	82.87	6.97	6.82
3	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	(390.5)	61.51	61.56	5.68	5.63
4	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> S	(354.5)	71.15	71.29	6.26	6.29
5	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> S	(354.5)	71.15	71.03	6.26	6.53

Die in Tab. 3 beschriebenen Addukte des 2.3-Dimethyl-butadiens wurden nach der folgenden Standardvorschrift für die Addition des *trans*-1.2-Bis-benzolsulfonyl-äthylens bereitet:

840 mg (10.2 mMol) Dien und 3.16 g (10.2 mMol) *trans*-1.2-Bis-benzolsulfonyl-äthylen erhitze man in 10 ccm Dioxan 25 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. ließ sich das Addukt mit Schmp. 157–160° in quantitativer Ausb. isolieren. Die Analysenprobe (mehrfach aus Äthanol, 77%) schmolz bei 161–162°.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (390.5) Ber. C 61.51 H 5.68 Gef. C 61.68 H 5.76 Mol.-Gew. 394 (in Dioxan)

2.3-Dimethyl-butadien und Maleinsäuredinitril: Die Lösung von 8.60 g (105 mMol) 2.3-Dimethyl-butadien, 5.00 g (64.0 mMol) des Dinitrils und eine Spur Hydrochinon kochte man 40 Stdn. in 15 ccm Dioxan unter Rückfluß. Bei der anschließenden Fraktionierung sammelte man zwischen 155 und 175°/0.5 Torr (8.20 g); eine 2. Feinfraktionierung lieferte analysenreines Addukt (7.35 g, 72%) mit Sdp.<sub>0.4</sub> 140–143°,  $n_D^{20}$  1.4905.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (160.2) Ber. C 74.97 H 7.55

Gef. C 74.85 H 7.79 Mol.-Gew. 160 (in Dioxan)

## Dienadditionen mit Aluminiumchlorid-Katalyse

Reinigung des Methylenchlorids: Nach 4 maligem kräftigem Waschen mit Wasser trocknete man über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und fraktionierte von diesem Trockenmittel an einer wirksamen Kolonne: Sdp.<sub>720</sub> 39°,  $n_D^{20}$  1.4244 (Lit.<sup>26</sup>): Sdp.<sub>760</sub> 39.9°,  $n_D^{20}$  1.4246). Das so gereinigte Methylenchlorid löste Aluminiumchlorid nur spurenweise.

Reinigung des Aluminiumchlorids: Technisches Aluminiumchlorid wurde solange mit Aluminiumgrieß im Frittenrohr im Chlorwasserstoffstrom sublimiert, bis man ein farbloses Präparat erhielt. Anschließend wurde mehrfach im trockenen Stickstoffstrom sublimiert. Das in großen, farblosen Kristallen erhaltene Aluminiumchlorid pulverte man rasch im Mörsel und füllte es in kleine Präparatefläschchen ab. Aus jeder Flasche wurde jeweils nur 2 mal Aluminiumchlorid entnommen, dann sublimierte man die Probe erneut.

9.10-Dimethyl-anthracen und Fumarsäuredimethylester: Die Suspension von 76.6 mg (0.575 mMol) Aluminiumchlorid in 5.00 ccm reinstem Methylenchlorid ergab beim mehrminütigen Schütteln mit 26.0 mg (0.575 mMol) wasserfreiem Äthanol in 3.00 ccm Methylenchlorid eine klare, farblose Lösung. Beim Vereinigen mit der Lösung von 113 mg (0.550 mMol) 9.10-Dimethyl-anthracen und 83.1 mg (0.576 mMol) Fumarsäuredimethylester in 3.0 ccm Methylenchlorid trat sehr schwache Grünfärbung auf. Nach 24 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde mit Methylenchlorid verdünnt, zweimal mit 2*n* HCl ausgeschüttelt, neutralgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Solvens und einen geringen Dienophil-Überschuß verjagte man i. Vak.: 181 mg (94%) eines blaßgelben Festkörpers, Schmp. 187–189°. Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe<sup>2)</sup> überein.

<sup>26</sup> A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Bd. VII, Interscience Publishers, Inc. New York 1955.

9.10-Dimethyl-anthracen und Maleinsäuredimethylester: Je 0.575 mMol Äthanol und Aluminiumchlorid in 8.00 ccm Methylenchlorid wurden bei Raumtemperatur 24 Stdn. mit 115 mg (0.557 mMol) 9.10-Dimethyl-anthracen und 80.6 mg (0.560 mMol) Maleinsäuredimethylester umgesetzt. Die bei der Umsetzung des Fumaresters beschriebene Aufarbeitung lieferte 195 mg (100%) des rohen Maleinester-Addukts mit Schmp. 197–204°, dessen IR-Spektrum mit dem einer analysenreinen Probe<sup>2)</sup> übereinstimmte.

### Kinetische Messungen

Die Methodik der kinetischen Messungen findet sich in I. c.<sup>2)</sup> beschrieben. Das durch Dehydratisierung von Pinacol gewonnene 2.3-Dimethyl-butadien<sup>27)</sup> wurde mehrfach feinfraktioniert und zeigte Sdp.<sub>720</sub> 67.2° und  $\epsilon_{229} = 20300$  (in Dioxan). Tab. 4 gibt einen Überblick über die

Tab. 4. Daten für die kinetischen Messungen mit 2.3-Dimethyl-butadien und verschiedenen *cis-trans*-isomeren Dienophilen in Dioxan (die Nummern beziehen sich auf Tab. 2)

Nr.	Anfangskonzentration $C_0 \cdot 10^2$ (Mol/l)		Temp.-Intervall (Zahl d. Meßtemp.)	Gemessen von bis % Umsatz	$\epsilon$ Dien $\epsilon$ Dienophil $\epsilon$ Addukt (Meßwellen- länge in m $\mu$ )
	Dien	Dienophil			
1	9.05–15.4	9.05–15.4	40–60° (3)	10–80	— 20300 2400 (269)
2	73.8–175	14.8–15.1	130–150° (3)	7–70	— 17300 2860 (265)
3	4.18–21.2	3.89–4.34	40–60° (4)	5–65	1500 19400 1540 (245)
4	82.6–254	31.2–65.7	70–110° (4)	5–70	1500 14400 1200 (245)
5	11.9–12.4	11.9–12.4	50–80° (4)	5–80	— 14900 2100 (270)
6	99.5	16.7	100–120° (3)	3–70	— 16500 6770 (255)
7	14.3–29.3	14.3–29.3	100–130° (4)	5–70	19800 10900 — (230)
8	14.7	14.7	110–130° (3)	5–65	19800 8390 — (230)

<sup>27)</sup> C. F. H. ALLEN und A. BELL, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 312 [1955].

verwendeten Konzentrationen von Dien und Dienophil bei kinetischen Messungen sowie über Meßtemperaturbereich, % Umsatz und Molextinktionen der Reaktionspartner an der Meßwellenlänge. Die aus der Temperaturabhängigkeit der *RG*-Konstanten ermittelten Aktivierungsenergien bzw. -enthalpien weisen Fehlergrenzen von  $\pm 0.6$  kcal (Nr. 6 der Tab. 2  $\pm 0.8$  kcal) auf.

*Geschwindigkeitsmessungen in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator*

Eine eingewogene Menge *Aluminiumchlorid* wurde in einem trockenen Meßkolben in reinstem, äthanolfreiem Methylenchlorid suspendiert und durch Zugabe von 1 Moläquiv. wasserfreiem Äthanol in Methylenchlorid in Lösung gebracht. Die thermostatisierte Lösung füllte man zur Meßmarke auf.

9.10-Dimethyl-anthracen und Malein- bzw. Fumarsäuredimethylester wurden gemeinsam in äquimolaren Mengen eingewogen und in reinstem Methylenchlorid gelöst. Durch Mischen der thermostatisierten Lösung mit Katalysatorlösung erreichte man die gewünschten Reaktionskonzentrationen. Zu gegebenen Zeiten wurden Proben mit Dioxan verdünnt; die Konzentrationsbestimmung des nichtumgesetzten 9.10-Dimethyl-anthracens erfolgte spektrophotometrisch<sup>2)</sup>. Die Abbild. 1 und 2 bieten Umsatzkurven für verschiedene Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner. Diese Brutto-Umsatzkurven ließen sich mit neuen Chargen der Reaktanden gut reproduzieren.

Unter gleichen Konzentrationsverhältnissen fällt bei der Umsetzung von 9.10-Dimethyl-anthracen mit Maleinsäurediester die Katalysewirkung äquimolarer Mischungen von Aluminiumchlorid mit Methanol, Diäthyläther und Äthanol in der angegebenen Reihenfolge.

---