

Zur Diels-Alder-Reaktivität *s-cis*-fixierter 1,3-Diene

Hans-Dieter Scharf*, Helmut Plum, Jörg Fleischhauer und Wolfgang Schleker

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 30. Mai 1978

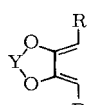
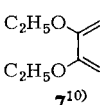
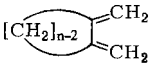
Die 4,5-Dimethylen-1,3-dioxolane **1–5** zeigen, obwohl sie *s-cis*-fixierte Diensysteme darstellen, im Vergleich zu den 1,2-Dimethylencycloalkanen **8–10** und 2,3-Dimethylen-1,4-dioxan (**6**) sehr geringe Dienreaktivitäten, wie durch die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsparameter belegt wird. Der Einfluß der durch Photoelektronenspektroskopie festgelegten Ionisationspotentiale und der nach dem MINDO/3-Verfahren berechneten Molekülgeometrien auf die Reaktivität wird untersucht. Es zeigt sich, daß für die Reaktivität der *s-cis*-fixierten Diene nicht der Interplanarwinkel, sondern die Scherung (1,4-Abstand) des Dien-Systems von entscheidender Bedeutung ist.

On the Diels-Alder Reactivity of *s-cis*-Fixed 1,3-Dienes

Contrary to the 1,2-dimethylencycloalkanes **8–10** and 2,3-dimethylene-1,4-dioxane (**6**), the 4,5-dimethylene-1,3-dioxolanes **1–5** show very poor diene reactivities in the Diels-Alder reaction though possessing an *s-cis*-fixed diene system. This is documented by bimolecular rate constants as well as activation parameters. The influence of the ionisation potentials measured by PE spectroscopy and of the molecular geometries calculated by the MINDO/3 method on the reactivity is studied. It is shown that not the dihedral angle but the scissoring (1,4-distance) of the diene system is of decisive importance for the reactivity of the *s-cis*-fixed dienes.

Für die Abschätzung der Diels-Alder-Reaktivitäten ist das sog. „Grenzorbitalmodell“ ein häufig benutztes Verfahren^{1–4}. Die damit gewonnenen qualitativen Ergebnisse hängen nicht zuletzt davon ab, inwieweit sterische Faktoren sowie Veränderungen in der Geometrie des Dien-Gerüsts verstanden und hinreichend gut berücksichtigt werden können.

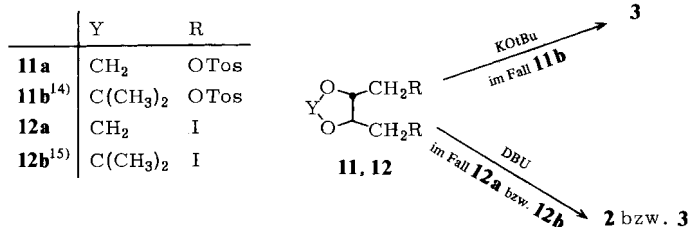
Für die „normale“ Diels-Alder-Reaktion hat im allgemeinen eine Verringerung der Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils eine Reaktivitätssteigerung zur Folge⁵. Sustmann und Schubert haben die HOMO-LUMO-Energiedifferenzen gegen den Logarithmus der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten aufgetragen und fanden eine grobe Korrelation⁴. Sie untersuchten offenkettige Diene, für die die relativen Konzentrationen der *s-cis*-Isomeren nicht bekannt sind; große Abweichungen traten bei cyclischen 1,3-Dienen auf. Eine lineare Beziehung wurde bei der Reaktion von Cyanethylenen mit Cyclopentadien und 9,10-Dimethylanthracen gefunden⁶.

	Y	R			n
	1 ⁷⁾ CO	H			
	2 ⁸⁾ CH ₂	H			
	3 C(CH ₃) ₂	H			
	4 CH ₂	CH ₃			
	5 C(CH ₃) ₂	CH ₃			
	6 ⁹⁾ –CH ₂ –CH ₂ –	H			
					8 ¹¹⁾ 4
					9 ¹²⁾ 5
					10 ¹³⁾ 6

In dieser Arbeit werden 1,3-Diene untersucht, die in der *s-cis*-Konformation fixiert sind, nämlich die 4,5-Dimethylen-1,3-dioxolane **1–5**, die 1,2-Dimethylencycloalkane **8–10**, 2,3-Dimethylen-1,4-dioxan (**6**), sowie vergleichend dazu 2,3-Diethoxy-1,3-butadien (**7**) als offenkettige Verbindung.

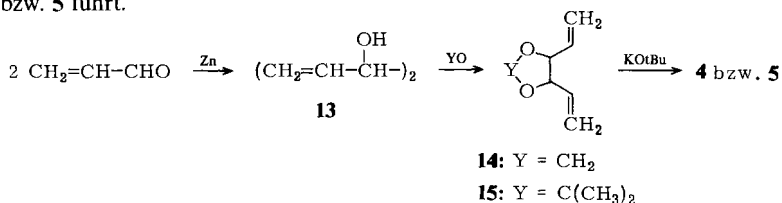
Synthesen der 1,3-Diene **2**, **3**, **4** und **5**

Die bisher bekannte Synthese für das 1,3-Dioxolan **2** liefert nur geringe Ausbeuten und kein reines Produkt⁸⁾. Es wurde deshalb versucht, **2** und **3** auf einfacherem Wege herzustellen. Die Abspaltung von Iodwasserstoff aus den Diiodiden **12a** und **12b** mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-2-en (DBU) ergibt die reinen Diene **2** und **3** in Ausbeuten von 65% bzw. 68%.



Die doppelte Eliminierung von *p*-Toluolsulfonsäure aus dem *p*-Toluolsulfonat **11b** mit Kalium-*tert*-butylat liefert ein Gemisch aus **3** und *tert*-Butylalkohol, aus dem sich das Dien nur unter großen Substanzverlusten abtrennen läßt. Dieses Gemisch läßt sich jedoch direkt in die weiter unten beschriebenen Additionsreaktionen einsetzen.

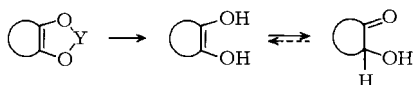
Ausgangsverbinding zur Herstellung der 4,5-Diethyliden-1,3-dioxolane **4** und **5** ist Acrolein, aus dem durch Pinacolreduktion mit Zn-Staub in Ethanol in 78% Ausbeute ein Gemisch aus *meso*- und *rac*-1,5-Hexadien-3,4-diol (**13**) im Verhältnis 70:30 entsteht¹⁶⁾. Die Acetalisierung mit Formaldehyd bzw. Aceton liefert die entsprechenden *meso*- und *rac*-4,5-Divinyl-1,3-dioxolane **14** und **15**, deren Behandlung mit einer äquimolaren Menge Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid zu einer vollständigen Isomerisierung zu **4** bzw. **5** führt.



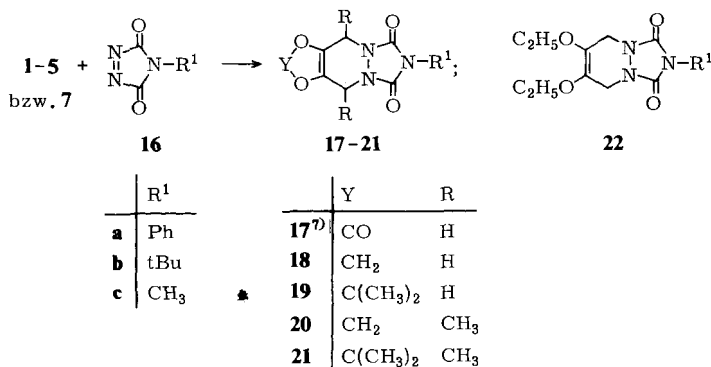
Präparative Ergebnisse der (4 + 2)-Cycloadditionen mit den 1,3-Dioxolanen **1–5** und mit 2,3-Diethoxy-1,3-butadien (**7**)

Mit Hilfe der 4,5-Dimethylen-1,3-dioxolane **1–5** lassen sich in präparativem Maßstab maskierte Reducton- bzw. Endiolfunktionen in die Cycloaddukte einführen (Schema 1).

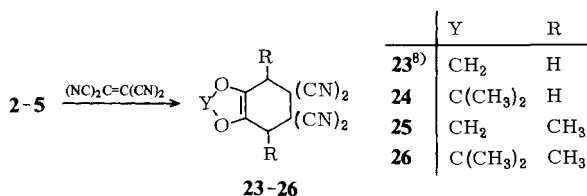
Schema 1



Alle genannten 1,3-Diene reagieren bei Raumtemperatur mit 4-Phenyl- (**16a**) bzw. 4-*tert*-Butyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion (**16b**)^{17, 18)} spontan zu den Tetrahydropyridazin-derivaten **17–22**.



Mit Ethylentetracarbonitril reagiert das Carbonat **1** nicht mehr, **2**⁸⁾–**5** setzen sich dagegen bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu den Addukten **23–26** um.



Andere Dienophile reagieren nur noch mit den Dienen **4** und **5**. Im Schema 2 sind die Ergebnisse der präparativen (4 + 2)-Cycloadditionen von **5** zusammengestellt.

So führt beispielsweise die Reaktion von **5** mit *N*-Phenylmaleinimid in 64proz. Ausbeute zum 4,5-Isopropylidendioxy-3,6-dimethyl-*N*-phenyl-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid (**27**). Mit 1-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester¹⁹⁾ erhält man das Addukt **28** in 77proz. Ausbeute, mit Acetylcyclohexen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester das Addukt **30** in 88proz. Ausbeute. **30** kann mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon zum Phthalsäurederivat **33** dehydriert werden. Das Additionsprodukt **29** aus **5** und 1,4-Naphthochinon läßt sich durch Luft in alkoholischer Natronlauge zum Anthrachinonderivat **31** dehydrieren, dessen Hydrolyse zum Hystazarinderivat **32** führt.

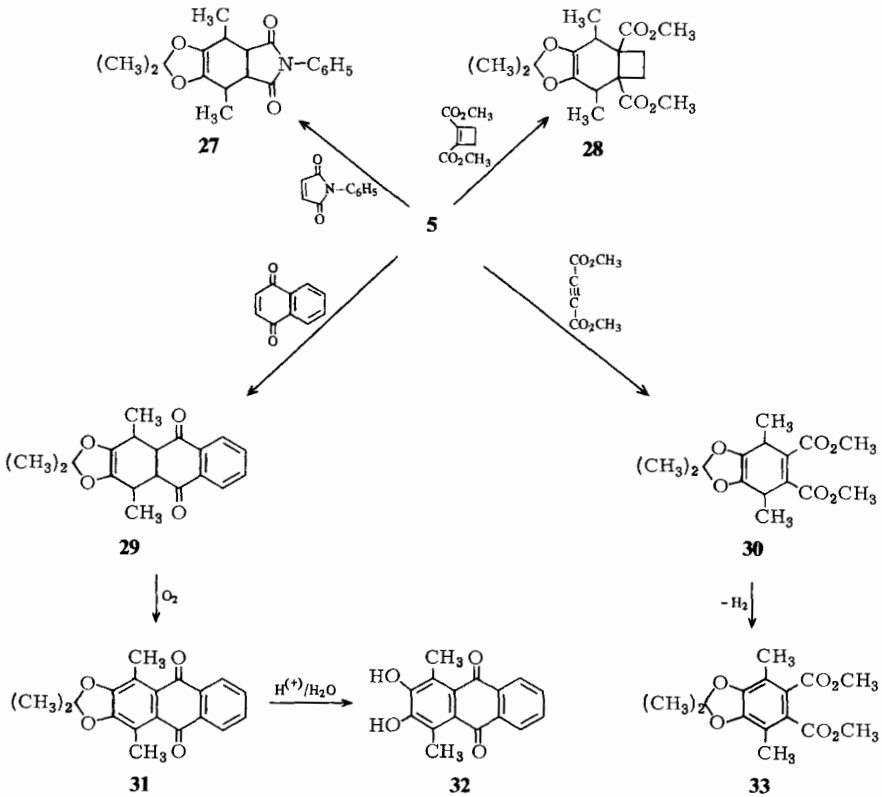
Obwohl das Anthrachinonsystem Grundgerüst vieler Naturstoffe ist, sind 2,3-sauerstoffsubstituierte Anthrachinone bis auf 2,3-Dimethoxyanthrachinon^{20–22)} und 2,3-Dihydroxyanthrachinon²³⁾ (Hystazarin) bisher nur schwer zugänglich.

Keines der 1,3-Dioxolane **1–5** reagiert mit Maleinsäureanhydrid im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion.

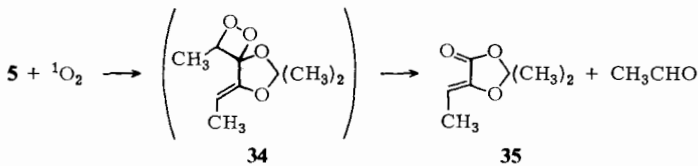
Bei der farbstoffsensibilisierten Photooxidation von **5** erhält man 5-Ethyliden-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-on (**35**) in einer Ausbeute von 40%; im Reaktionsgemisch konnten keine peroxidischen Substanzen nachgewiesen werden. Es müssen also im ersten Reaktionsschritt **5** und Singulett-Sauerstoff zum 1,2-Dioxetan **34** reagieren, dessen Zerfall **35** und Acetaldehyd liefert.

Diese Bildung von 1,2-Dioxetanen bei der Reaktion von konjugierten Dienem mit Singulett-Sauerstoff ist insofern ungewöhnlich, als bei anderen 1,3-Dienen nur 1,4-Addition zu Endoperoxiden beobachtet wurde. Als Nebenreaktion findet man Bildung von Allylhydroperoxiden^{24–26)}.

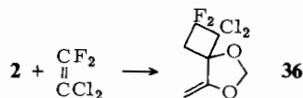
Schema 2



Lediglich bei der Photooxidation von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien in wässrigem Methanol erfolgt überwiegend 1,2-Addition, in inerten Lösungsmitteln werden jedoch auch hier nur Spuren Dioxetan gebildet, es entsteht hauptsächlich das Allylhydroperoxid²⁷⁾.



Entsprechend wird durch Addition von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen an 2 ausschließlich das Cyclobutanderivat 36 in einer Ausbeute von 54% gebildet. Aus den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren läßt sich anhand der Kopplungen mit den Fluoratomen erkennen, daß regioselektiv das Produkt 36 entsteht, bei dem die Chloratome sich in Nachbarstellung zur Vinylgruppe befinden. Dies steht im Einklang mit den Untersuchungen von Bartlett et al. über die Reaktionen von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen mit einer Reihe anderer 1,3-Diene^{12, 28, 29)}.



Kinetische Untersuchungen der (4 + 2)-Cycloadditionen

Als Reaktionspartner für die kinetischen Messungen wurden je nach Reaktivität des Diens 4-Phenyl- (**16a**) bzw. 4-*tert*-Butyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion (**16b**) und Maleinsäureanhydrid gewählt. Wegen der extremen Reaktivitätsunterschiede mußten die *s-cis*-fixierten 1,3-Diene in 2 Klassen unterteilt werden:

a) Diene, die mit Maleinsäureanhydrid nicht reagieren,

b) Diene, die mit Maleinsäureanhydrid reagieren, sich mit **16a** und **16b** aber selbst in 10^{-5} M Lösung so schnell umsetzen, daß die Reaktion nicht vermessen werden konnte.

Der Verlauf der Dien-Reaktionen mit **16a** und **16b** wurde UV-spektroskopisch an der Intensitätsabnahme der 528 nm-Bande von **16a** und **16b** verfolgt. Die entsprechenden Dienaddukte zeigten in diesem Bereich keine Absorption. Bei den Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid absorbierten alle drei Komponenten (Dien, Dienophil, Addukt) im Meßbereich; als Meßpunkt wurde das Absorptionsmaximum des Diens gewählt. Die übrigen Partner besaßen an diesen Stellen nur flach ansteigende Absorptionskurven, die subtrahiert wurden. Die Ergebnisse der Messungen gehen aus den Tabellen 1, 2 und 3 hervor.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen 2. Ordnung von **1** und **3** mit **16a** in Essigsäure-ethylester bei 30°C und Aktivierungsparameter

	k_2 [$\text{lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJmol^{-1}]	ΔS^\ddagger [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	ΔG^\ddagger [kJmol^{-1}]	$r^{a)}$
1	0.064	49.4 ± 0.6	-104.2 ± 1.0	80.8 ± 0.8	0.9996
3	15.96 ^{b)}	31.2 ± 1.0	-119.3 ± 3.7	67.4 ± 2.1	0.9970

a) Korrelationskoeffizient.

b) Berechnet aus den zwischen +1.5°C und -19.2°C gemessenen Geschwindigkeitskonstanten.

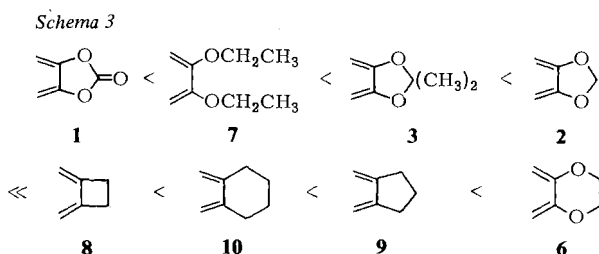
Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen 2. Ordnung von **1**, **2**, **3** und **7** mit **16b** in Essigsäure-ethylester bei 30°C und Aktivierungsparameter

	k_2 [$\text{lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJmol^{-1}]	ΔS^\ddagger [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	ΔG^\ddagger [kJmol^{-1}]	r
1	0.042	46.1 ± 0.6	-119.3 ± 2.0	82.3 ± 1.3	1.0000
2	1.713	38.4 ± 1.6	-113.8 ± 5.2	72.9 ± 3.1	0.9976
3	0.623	39.4 ± 0.3	-118.8 ± 0.8	75.4 ± 0.6	0.9999
7	0.209	36.1 ± 1.0	-139.3 ± 3.8	78.3 ± 2.2	0.9982

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen 2. Ordnung von **8**, **9**, **10** und **6** mit Maleinsäureanhydrid in Dioxan bei 30°C und Aktivierungsparameter

	$k_2 \cdot 10^5$ [$\text{lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJmol^{-1}]	ΔS^\ddagger [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]	ΔG^\ddagger [kJmol^{-1}]	r
8	16	56.7 ± 2.5	-131.0 ± 8.0	96.4 ± 4.9	0.9993
9	2320	42.9 ± 1.0	-135.2 ± 3.4	83.9 ± 2.0	0.9985
10	960 (760 ³⁰⁾)	43.2 ± 0.2	-141.4 ± 0.4	86.1 ± 0.3	1.0000
6	2950	42.6 ± 1.2	-133.9 ± 3.8	83.1 ± 2.3	0.9985

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß die Reaktivität der untersuchten Diene in der in Schema 3 gezeigten Reihenfolge zunimmt.



Für alle Reaktionen werden Aktivierungsentropien gefunden, die für Diels-Alder-Reaktionen typisch sind³¹⁾.

Diskussion der Meßergebnisse

Zur Erklärung der Reaktivitätsunterschiede der untersuchten Diene sind offenbar folgende Faktoren verantwortlich:

- Unterschiedliche elektronische Verhältnisse der *s-cis*-Butadien-Gruppierung durch den Einfluß verschiedener Substituenten;
- sterische Hinderung;
- unterschiedliche Geometrie des Dien-Gerüsts.

Für die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse verschiedener Substituenten (Punkt a)) liefert die Grenzorbitalmethode³²⁻³⁵⁾ eine modellhafte Erklärung.

1. Bestimmung der Grenzorbitalenergien

Um eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Diels-Alder-Additionen mit experimentellen HOMO-LUMO-Energieabständen durchführen zu können, wurden die PE- und die UV-Spektren der untersuchten Diene aufgenommen. In Tab. 4 sind die gemessenen Werte den mit der MINDO/3-Methode³⁶⁾ errechneten Ionisationspotentialen gegenübergestellt. Tab. 5 zeigt die UV-Daten der Diene.

Tab. 4. Ionisationspotentiale in eV von 1, 2, 3, 8, 9, 10, 6 und 7 (mit MINDO/3 errechnete Werte in Klammern)

	1	2	3	8	9	10	6	7
IP_a	9.30	8.62	8.30	8.77	8.58	8.90	8.38	8.14
$IP_v(I)$	9.50 (9.28)	8.76 (8.83)	8.45 (8.67)	8.77 (9.00)	8.73 (8.94)	8.90 (9.08)	8.38 (8.59)	8.30 —
$IP_v(II)$	10.80 (10.62)	9.47 (9.61)	9.25 (9.29)	10.60 (10.86)	10.33 (10.45)	9.84 (9.75)	9.20 (9.63)	9.00 —
$IP_v(II) - IP_v(I)$	1.30 (1.33)	0.71 (0.78)	0.80 (0.62)	1.83 (1.86)	1.60 (1.51)	0.94 (0.68)	0.82 (1.04)	0.70 —
\overline{IP}_v	10.15 (9.95)	9.12 (9.22)	8.85 (8.98)	9.69 (9.50)	9.53 (9.59)	9.37 (9.42)	8.79 (9.11)	8.65 —

IP_a = adiabatisches Ionisationspotential.
 $IP_v(I)$ = 1. vertikales Ionisationspotential.
 $\overline{IP}_v = (IP_v(II) + IP_v(I))/2$.

Die Ionisationspotentiale werden im wesentlichen von 2 Faktoren bestimmt:

- Durch den induktiven Effekt³⁷⁾;
- durch das Ausmaß der Konjugation im Butadien-System^{38, 39)}.

Tab. 5. UV-Daten von **1**, **2**, **3**, **8**, **9**, **10**, **6** und **7** in Dioxan

Dien	1	2	3	8	9	10	6	7
λ_{\max} [nm]	244	245	248	247	250	214	254	225
$\lg \epsilon$	4.03	4.06	3.92	3.99	4.02	3.81	3.73	4.28
E [eV]	5.09	5.06	5.00	5.02	4.93	5.80	4.88	5.51

1 besitzt erwartungsgemäß das höchste vertikale Ionisationspotential, während die Alkoxygruppen als +M- und -I-Substituenten in **2**, **3**, **6** und **7** eine Erniedrigung des Ionisationspotentials bewirken. Bemerkenswert ist der Einfluß der Substituenten in Position 2 des Dioxolan-Systems. Die Einführung von geminalen Methylgruppen erniedrigt IP_v um 0,3 eV.

Dies steht im Einklang mit den Werten der entsprechenden 1,3-Dioxole. IP_v sinkt von 8,56 eV im 1,3-Dioxol über 8,36 eV im 2-Methyl-1,3-dioxol auf 7,92 eV im 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol⁴⁰.

Wie beim 2,3-Dimethyl-1,3-butadien ($-0,31$ eV)³⁷), so treten auch bei den Verbindungen **8**, **9** und **10** durch den induktiven Effekt der Alkyl-Gruppen Verschiebungen von $-0,17$ bis $-0,34$ eV gegenüber Butadien auf. Betrachtet man nur den induktiven Effekt, der ja mit steigender Kettenlänge größer wird, so würde man für den Sechsring **10** das niedrigste Ionisationspotential erwarten. Mit steigender Kettenlänge wird aber auch der Interplanarwinkel zwischen den Methylgruppen, der beim Fünfring **9** nahezu Null ist (s. Tab. 6), größer; d. h. das π -System wird um die C-C-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 verdrillt, was zu einer Reduktion der Konjugation führt. Das läßt sich auch aus dem Abstand zwischen dem 1. und dem 2. Ionisationspotential ablesen (s. Tab. 4), der ja dem Wechselwirkungsintegral β zwischen den beiden π -Bindungen entspricht⁴¹). Im UV-Spektrum von **10** ist das Absorptionsmaximum hypsochrom verschoben; das deutet ebenfalls auf eine Störung der Planarität im Dien-System hin⁴²). Der Schwerpunkt der beiden π -Banden in den PE-Spektren verschiebt sich mit wachsender Größe des Alkyl-Restes nach niedrigeren Werten. Diese Beobachtung wurde auch innerhalb der Reihe 1,3-Cyclopentadien bis 1,3-Cyclooctadien und Cyclopropen bis Cycloocten gemacht⁴³). Während jedoch 1,2-Dimethylencyclohexan (**10**) ein höheres 1. Ionisationspotential besitzt als 1,2-Dimethylencyclopentan (**9**), findet man bei 1,3-Cyclohexadien und 1,3-Cyclopentadien die umgekehrte Reihenfolge, die aufgrund des induktiven Effektes auch zu erwarten ist. Die Störung der Konjugation im Butadienteil des 1,3-Cyclohexadiens durch Verdrillung des π -Systems kann also nicht so groß sein wie beim 1,2-Dimethylencyclohexan (**10**).

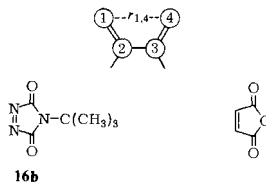
Das Dioxolan **2** und das Dioxan **6** zeigen ungefähr gleichen Abstand zwischen 1. und 2. Ionisationspotential. Das deutet ebenso wie der Unterschied im 1. Ionisationspotential darauf hin, daß der Interplanarwinkel in **6** wesentlich kleiner als im 1,2-Dimethylencyclohexan (**10**) sein muß.

2. Korrelation der kinetischen Daten mit Grenzorbitalenergien; sterische und geometrische Faktoren

Vergleicht man nun die Geschwindigkeitskonstanten mit gemessenen und berechneten Grenzorbitalenergien, so läßt sich folgendes feststellen:

a) Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich nur in einigen Fällen mit den experimentellen HOMO-LUMO-Energieabständen (D) (s. Tab. 6) korrelieren. So werden z. B. die Reaktivitätsunterschiede zwischen **1** und **2**, sowie zwischen **10** und **6** durch die Erniedrigung von D ausreichend erklärt.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten k_2 , HOMO-LUMO-Abstände D , Atomorbitalkoeffizienten c , Interplanarwinkel ϑ und 1,4-Abstände $r_{1,4}$ der Diene **1**, **2**, **3**, **6**, **8**, **9** und **10**



Dien	1	2	3	8	9	10	6
$k_2 \cdot 10^5$ [$\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$]	4200	171300	62300	16	2320	960	2950
D [eV]	1.54	0.80	0.49	3.65	3.61	3.78	3.26
c	0.565	0.570	0.571	0.547	0.551	0.525	0.555
$\vartheta_{1,2,3,4}$ [°]	0	0	3	0	2	51	16
$r_{1,4}$ [Å]	3.409	3.388	3.385	3.433	3.180	3.167	3.226

$D = \text{LUMO}_{\text{Dienophil}} - \text{HOMO}_{\text{Dien}}^*$.

$c = \text{Atomorbitalkoeffizient des Dien-HOMO's am C-1 bzw. C-4} = \sqrt{c_{ps}^2 + c_{pz}^2 + c_{pz}^2}$.

$\vartheta = \text{Interplanarwinkel des Butadien-Systems.}$

$r_{1,4} = \text{Abstand zwischen C-1 und C-4 im Dien-System.}$

b) Die verminderte Reaktivität von **3** gegenüber **2** dürfte auf die sterische Hinderung der gem. Methylgruppen in **3** in Position 2 des Dioxolan-Systems zurückzuführen sein; die Reaktionsbereitschaft von **7** wird durch die Substituenten in Position 2 und 3, die die Einstellung der *s-cis*-Konformation erschweren, drastisch herabgesetzt.

c) Als Ursache für die Reaktivitätsunterschiede zwischen **8**, **9** und **10** sowie zwischen **2** und **9** scheiden die genannten elektronischen und sterischen Faktoren aus. Das HOMO-Energieniveau ist bei allen Verbindungen annähernd gleich, die Atomorbitalkoeffizienten der HOMO's an den Kohlenstoffatomen 1 bzw. 4 unterscheiden sich ebenfalls – wie Tab. 6 zeigt – nur geringfügig.

Von den untersuchten 1,3-Dienen sind Strukturdaten bisher nicht bekannt. Wir haben deshalb mit Hilfe von MINDO/3-Rechnungen die Minimumsgeometrien der 1,3-Diene bestimmt; die Werte sind in Tab. 6 und Tab. 8 zusammengestellt.

Auffallend ist der große Interplanarwinkel zwischen den Methylengruppen von **10**, der auch schon aus den PE- und UV-Spektren zu erkennen war (s. Tab. 4 und 5), er dürfte ausschlaggebend für die verminderte Reaktivität von **10** gegenüber **9** sein.

Bei der konzertierten 1,4-Addition müssen neue Bindungen zwischen den Orbitalen des Dienophils, die ca. 1.3 Å auseinanderliegen, und den Orbitalen an den Enden des Dien-Systems geknüpft werden, die ca. 3 Å voneinander entfernt sind. Im Übergangszustand

* Die Energie der HOMO's entspricht den vertikalen Ionisationspotentialen in den PE-Spektren; die Energie der LUMO's basiert auf den längstwelligem π - π^* -Elektronenübergängen der UV-Absorptionsspektren ($E_{\text{LUMO}}(\mathbf{16b}) = -7.96$ eV; $E_{\text{LUMO}}(\text{Maleinsäureanhydrid}) = -5.12$ eV).

muß also durch Deformation eine Geometrie erreicht werden, die zwischen der der Reaktanden und der des Adduktes liegt. Ein kleiner Abstand zwischen den Enden des 1,3-Dien-Systems sollte sich daher günstig auf die 1,4-Addition auswirken.

Dieser unterschiedliche 1,4-Abstand ist die Ursache für die geringere Reaktivität von **8** gegenüber **9** und von **2** bzw. **3** gegenüber **9**.

Er dürfte auch ausschlaggebend für den beträchtlichen Reaktivitätsunterschied zwischen 1,3-Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien und 1,3-Cycloheptadien sein und nicht der Interplanarwinkel, der bisher für den Reaktivitätsabfall bei den endocyclischen 1,3-Dienen verantwortlich gemacht wurde^{30, 4)}.

Obwohl der Unterschied im Interplanarwinkel zwischen 1,3-Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien nur 18,3°⁴⁴⁾ beträgt, ist 1,3-Cyclopentadien gegenüber Maleinsäureanhydrid 700mal reaktiver³⁰⁾, während der Faktor bei den entsprechenden Dimethylen-cycloalkanen mit einer Interplanarwinkeldifferenz von 49° nur 2,5 beträgt. 1,3-Cycloheptadien, dessen 1,3-Dien-System sogar planar ist⁴⁵⁾, zeigt eine wesentlich geringere Reaktivität als 1,3-Cyclohexadien mit einem Interplanarwinkel von 18,3°.

Die Reaktivitätsunterschiede lassen sich hingegen zwanglos mit den 1,4-Abständen in der Dien-Gruppierung erklären: Der 1,4-Abstand beträgt nämlich 2,35 Å beim Cyclopentadien⁴⁶⁾ gegenüber 2,85 Å beim Cyclohexadien⁴⁴⁾ und 3,15 Å beim Cycloheptadien⁴⁵⁾. **9** und **10** unterscheiden sich dagegen nur geringfügig.

Bei der bisherigen Diskussion der elektronischen Effekte mit Hilfe der Grenzorbitalmethode ist nur die stabilisierende Wechselwirkung zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen gleicher Symmetrie, nämlich dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils betrachtet worden. Für die unterschiedliche Reaktivität der planaren Systeme **2** und **9** könnte auch noch die Abstoßung der π -Elektronen an den wechselwirkenden Zentren der besetzten Orbitale verantwortlich sein. Um diese Frage zu untersuchen, haben wir für die beiden Systeme CNDO/2-Rechnungen⁴⁷⁾ durchgeführt. Dazu wurden die Diene **2** bzw. **9** und Maleinsäureanhydrid als Dienophil in zwei Ebenen im Abstand von 2,5 Å übereinandergelegt (s. Abb. 1).

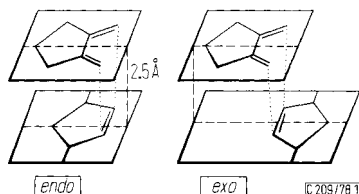


Abb. 1. Schematische Darstellung der Diels-Alder-Reaktion bei der *endo*- und bei der *exo*-Annäherung der Reaktionspartner

Es ergab sich, daß in beiden Fällen die *endo*-Annäherung gegenüber der *exo*-Annäherung energetisch bevorzugt ist.

$$\mathbf{2} + \text{Maleinsäureanhydrid } (r = 2,5 \text{ \AA}): E_{\text{endo}} - E_{\text{exo}} = -0,0138 \text{ a. u.}$$

$$\mathbf{9} + \text{Maleinsäureanhydrid } (r = 2,5 \text{ \AA}): E_{\text{endo}} - E_{\text{exo}} = -0,0117 \text{ a. u.}$$

Weiterhin wurde in Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden, daß

$$E_{\text{endo}} = (E_{\text{Dien}} + E_{\text{Otefin}})_{r=2,5 \text{ \AA}} - (E_{\text{Dien}} + E_{\text{Otefin}})_{r=\infty}$$




für das Cyclopentan **9** (-0,03765 a. u.) „günstiger“ ist als für das Dioxolan **2** (-0,03644 a. u.).

Um dieses Ergebnis noch qualitativ mit Hilfe der *Salemschen* Störungstheorie⁴⁸⁾:

$$\Delta E = -\sum_{rr'}(q_{nr}^{\text{Dien}} + q_{nr'}^{\text{Dienophil}})\eta_{rr'}S_{rr'} + 2 \frac{(\sum_{rr'}^{\text{Dien}} c_{\text{HOMO},r}^{\text{Dienophil}} \eta_{rr'})^2}{E_{\text{HOMO}}^{\text{Dien}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{Dienophil}}}$$

zu untersuchen, werden die π -Ladungen (q_n) an den verschiedenen Zentren, die Koeffizienten des Dien-HOMO's und des Dienophil-LUMO's sowie die verschiedenen Überlappungs- ($S_{rr'}$) und Wechselwirkungsintegrale ($\eta_{rr'} = (0.75/2)(\alpha_r + \alpha_{r'})S_{rr'}$; $\alpha_r = \text{neg. Ionisationspotential eines } p_z\text{-Elektrons, } \alpha_C = -11.16 \text{ eV, } \alpha_O = -17.28 \text{ eV}$) benötigt. Die errechneten Werte sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 7. p_z -Koeffizienten für die HOMO's der Diene **2** und **9** und das LUMO des Maleinsäureanhydrids sowie π -Ladungen und Überlappungsintegrale $S_{rr'} = \langle p_{zr} | p_{zr'} \rangle$

	p_z -Koeffizienten	π -Ladungen	r	r'	$S_{rr'}$	
	C _a	+0.570	1.154	C _i	C _a	-0.076
	C _b	+0.341	0.916	C _i	C _c	-0.084
	O _c	-0.243	1.897	C _j	C _b	-0.068
	C _d	-	0.801	C _j	C _f	-0.109
	C _e	+0.550	1.017	C _j	O _c	-0.039
	C _f	+0.406	0.987	C _j	C _g	-0.071
	C _g	-0.077	0.902	O _k	C _d	-0.037
	C _h	-	0.904	O _k	C _h	-0.024
	C _i	+0.548	0.972			
	C _j	+0.356	0.570			
	O _k	-	1.824			
	O _l	-0.270	1.547			

Für einen Abstand von 2.5 Å ergibt sich, daß der stabilisierende Term beim Cyclopentan **9** 1.7 mal größer ist als beim Dioxolan **2**.

Die sekundären stabilisierenden Wechselwirkungen, die die *endo*-Annäherung begünstigen, werden hauptsächlich durch die Überlappung der p_z -Orbitale der Carbonylkohlenstoffatome des Maleinsäureanhydrids mit den p_z -Orbitalen der Kohlenstoffatome **2** und **3** des Diens hervorgerufen.

Es ergibt sich außerdem, daß der abstoßende Term im Falle des Cyclopentans **9** 1.6 mal größer ist als für das Dioxolan **2**. Auch der abstoßende Term liefert also keine Erklärung für die unterschiedliche Reaktivität der beiden Diene, er würde sogar ein entgegengesetztes Verhalten erwarten lassen.

Als weiteres Argument für die Bedeutung des 1,4-Abstandes bei der (4 + 2)-Cycloaddition ist die auf S. 864 beschriebene Reaktion mit Singulett-Sauerstoff anzusehen. Beim Dioxolan findet man ausschließlich die Bildung des 1,2-Dioxetans **34** bzw. das daraus folgende Produkt **35**.

Singulett-Sauerstoff erweist sich also als empfindliche Sonde für die Größe des 1,4-Abstandes bei 1,3-Dienreaktionspartnern, indem er entweder unter Bildung von 1,4-Endoperoxiden oder 1,2-Dioxetanen reagiert.

Interessant ist hier auch ein Vergleich der Reaktivitäten von *s-cis*-fixierten Dienen gegenüber 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen. *Bartlett et al.*¹²⁾ fanden mit zunehmendem 1,4-Abstand eine Abnahme der 1,4-Addition; beim Dimethylencyclobutan **8** wurde zu über 99% das 1,2-Addukt gebildet. Auch das Dioxolan **2**, dessen 1,4-Abstand sich nur geringfügig von dem von **8** unterscheidet, reagiert wie wir fanden ausschließlich unter 1,2-Addition.

Von den die Diels-Alder-Reaktivität beeinflussenden geometrischen Faktoren der Dienkomponente (Punkt c, Seite 867) scheint somit die Scherung des Diensystem (1,4-Abstand) von größerer Bedeutung zu sein als die Veränderung des Interplanarwinkels im π -System des Diens. Dies ist ein Befund, der in der bisherigen Theorie der Dien-Reaktivitäten nicht ausreichend berücksichtigt wurde.

Minimumsgeometrien der Verbindungen 1–3, 6, 8–10, Maleinsäureanhydrid und 4-Methyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion (16c)

Bei der Auffindung der Molekülgeometrien durch Energieminimierung mit der MINDO/3-Methode wurden die möglichen geometrischen Variablen von Anfang an durch einige Symmetrievoraussetzungen reduziert:

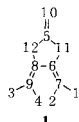
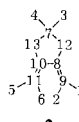
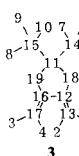
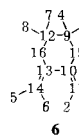
Es wurde die Äquivalenz sich entsprechender Bindungsabstände und -winkel angenommen.



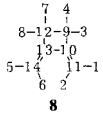
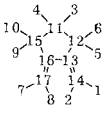
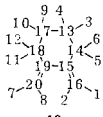
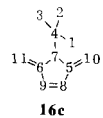
Der C-3–H- bzw. C-4–H-Bindungsabstand wurde zu 1.08 Å bzw. 1.09 Å festgesetzt.

Beim Butadien-Teil der Moleküle wurden die sechs Atome, die das Ethylen-System bilden, in eine Ebene gelegt, wobei die C–C–H-Bindungswinkel immer 120° betragen.

Tab. 8. Ergänzende Geometrieangaben zu den mit MINDO/3 berechneten Minimumsgeometrien der Moleküle 1–3, 6, 8–10, Maleinsäureanhydrid und 16c

Molekül und Molekülnummer	Indizierung	Bindungslängen [Å] A,B: r_{AB}	Bindungswinkel [°] A,B,C: δ_{ABC}	Interplanarwinkel [°] A,B,C,D: ϑ_{ABCD}
	H: 1–4 C: 5–9 O: 10–12	5, 11: 1.370 6, 11: 1.362 6, 8: 1.505 5, 10: 1.219 6, 7: 1.342	11, 5, 12: 109.1 5, 11, 6: 110.0 8, 6, 11: 105.5 7, 6, 11: 119.3	6, 11, 5, 10: 180 7, 6, 11, 5: 180 12, 5, 10, 11: 180 8, 12, 5, 11: 0 9, 8, 12, 5: 180
	H: 1–6 C: 7–11 O: 12, 13	7, 12: 1.383 8, 12: 1.359 8, 10: 1.507 8, 9: 1.344	12, 7, 13: 110.9 7, 12, 8: 108.1 10, 8, 12: 106.5 9, 8, 12: 119.1 3 (4), 7, 12: 110.1	9, 8, 12, 7: 180 13, 7, 12, 8: 0 10, 13, 7, 12: 0 11, 10, 13, 7: 180 3, 7, 12, 8: 122 4, 7, 12, 8: 238
	H: 1–10 C: 11–17 O: 18, 19	11, 18: 1.406 12, 18: 1.357 12, 16: 1.506 12, 13: 1.344 11, 14 (15): 1.533	18, 11, 19: 107.7 11, 18, 12: 109.8 16, 12, 18: 106.4 13, 12, 18: 119.3 14, 11, 18: 108.7 15, 11, 18: 108.6 5–7, 14, 11: 113.7 8–10, 15, 11: 113.7	13, 12, 18, 11: 181 19, 11, 18, 12: 0 16, 19, 11, 18: 0 17, 16, 19, 11: 181 14, 11, 18, 12: 118 15, 11, 18, 12: 242 5, 14, 11, 18: 61 8, 15, 11, 18: 59
	H: 1–8 C: 9–14 O: 15, 16	9, 15: 1.366 10, 15: 1.344 10, 13: 1.503 9, 12: 1.518 10, 11: 1.350	12, 9, 15: 116.4 9, 15, 10: 125.4 13, 10, 15: 116.8 11, 10, 15: 113.8 3, 9, 15: 106.9 4, 9, 15: 108.3 7, 12, 16: 106.9 8, 12, 16: 108.3	11, 10, 15, 9: 165 12, 9, 15, 10: 12 16, 12, 9, 15: 351 13, 16, 12, 9: 12 14, 13, 16, 12: 165 3, 9, 15, 10: 136 4, 9, 15, 10: 247 7, 12, 16, 13: 136 8, 12, 16, 13: 247

Tab. 8 (Fortsetzung)

Molekül und Molekülnummer	Indizierung	Bindungslängen [Å] A,B: r_{AB}	Bindungswinkel [°] A,B,C: δ_{ABC}	Interplanarwinkel [°] A,B,C,D: ϑ_{ABCD}
	H: 1-8 C: 9-14	9, 10: 1.525 10, 13: 1.518 9, 12: 1.525 10, 11: 1.338	10, 9, 12: 89.9 9, 10, 13: 90.1 9, 10, 11: 134.2 3, 9, 10: 115.6 4, 9, 10: 115.5 7, 12, 13: 115.6 8, 12, 13: 115.5	12, 9, 10, 11: 180 13, 12, 9, 10: 0 3, 9, 10, 11: 61 4, 9, 10, 11: 299 7, 12, 13, 14: 61 8, 12, 13, 14: 299
	H: 1-10 C: 11-17	11, 12: 1.525 12, 13: 1.527 13, 16: 1.520 13, 14: 1.347	12, 11, 15: 106.9 11, 12, 13: 108.7 12, 13, 16: 107.8 12, 13, 14: 124.2 3, 11, 12: 111.9 4, 11, 12: 111.6 5, 12, 13: 111.4 6, 12, 13: 110.7 9, 15, 16: 111.0 10, 15, 16: 111.2	14, 13, 12, 11: 177 15, 11, 12, 13: 3 16, 15, 11, 12: 357 17, 16, 15, 11: 181 3, 11, 12, 13: 126 4, 11, 12, 13: 241 5, 12, 13, 14: 53 6, 12, 13, 14: 299 9, 15, 16, 17: 58 10, 15, 16, 17: 304
	H: 1-12 C: 13-20	13, 14: 1.524 14, 15: 1.523 15, 19: 1.520 13, 17: 1.523 15, 16: 1.349	14, 13, 17: 116.8 13, 14, 15: 116.8 14, 15, 19: 113.8 14, 15, 16: 122.3 3, 13, 14: 109.5 4, 13, 14: 108.4 5, 14, 15: 110.9 6, 14, 15: 107.7 9, 17, 18: 109.5 10, 17, 18: 108.5 11, 18, 19: 110.9 12, 18, 19: 107.6	16, 15, 14, 13: 136 17, 13, 14, 15: 33 18, 17, 13, 14: 331 19, 18, 17, 13: 34 20, 19, 18, 17: 135 3, 13, 14, 15: 159 4, 13, 14, 15: 270 5, 14, 15, 16: 10 6, 14, 15, 16: 259 9, 17, 18, 19: 160 10, 17, 18, 19: 271 11, 18, 19, 20: 9 12, 18, 19, 20: 258
Maleinsäure-anhydrid	Zusätzlich zu den bei Dewar et al. ³⁶⁾ angegebenen, aber nicht ausreichenden Daten sollten – unter Korrektur des Druckfehlers – in derselben Nomenklatur noch folgende Winkel angegeben werden:		HC ² C ³ : 127.4 O ² C ¹ C ² : 102.9 C ¹ O ² C ⁴ : 116.4	
	H: 1-3 C: 4-6 N: 7-9 O: 10, 11	5, 7: 1.406 5, 8: 1.450 8, 9: 1.190 5, 10: 1.200 4, 7: 1.428 1-3, 4: 1.118	5, 7, 6: 109.2 7, 5, 8: 103.0 5, 8, 9: 112.3 7, 5, 10: 130.5 1-3, 4, 7: 113.4	1, 4, 7, 5: 210

Bei den Dienophilen wurde – abgesehen von der Methylgruppe in **16c** – zur Minimierung eine C_{2v} -Symmetrie angenommen. Die Planarität wurde durch vorhergehende Rechnungen mit den Interplanarwinkeln als zusätzliche Variablen nahegelegt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Gleiter, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, für die Aufnahme der Photoelektronenspektren und seine Hilfe bei der Interpretation. Der Fa. Bayer AG danken wir für die Überlassung von 2,3-Butandiol und Phosgen. Für die Bereitstellung der Rechenzeit sei dem Rechenzentrum der RWTH Aachen gedankt.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit dem Gerät der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5750 B, durchgeführt. — Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: UV: Spektralphotometer Varian Cary 14^{*)}; IR: Perkin-Elmer 221; ¹H-NMR: Varian T-60 und Varian EM 390 (TMS als innerer Standard); ¹³C-NMR: Varian CFT-20 (TMS als innerer Standard); MS: Varian CH-7 (IQu: 150°C/100 µA, 70 eV), Registrierung mit Rechner Mincal 621 der Fa. Dietz^{**)}.

1. Herstellung der 1,3-Diene

4,5-Dimethylen-1,3-dioxolan-2-on (**1**): Lit.⁷⁾

Diethyl-2,3-O-methylen-DL-tartrat: 103 g (0.50 mol) Weinsäure-diethylester werden mit 30 g (1.0 mol) Paraformaldehyd und 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure in 500 ml Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abscheidet. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer; der Rest wird destilliert. Ausb. 93 g (83%); Sdp. 90°C/0.1 Torr.

IR (Film): 2980, 2940, 2870 (CH), 1750 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.15 (s; 2H; OCH₂O), 4.65 (s; 2H; CH), 4.21 (q, ³J = 7 Hz; 4H; CH₂), 1.28 (t, ³J = 7 Hz; 6H; CH₃).

C₉H₁₄O₆ (218.2) Ber. C 49.54 H 6.47 Gef. C 49.59 H 6.36

2,3-O-Methylen-DL-threitol: 109.1 g (0.50 mol) Diethyl-2,3-O-methylen-DL-tartrat werden mit 26.6 g (0.70 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 1 l Ether analog der Vorschrift in Lit.⁴⁹⁾ reduziert. Ausb. 55 g (82%) mit Sdp. 90°C/0.1 Torr.

IR (Film): 3370 (OH), 2925, 2875, 2765 cm⁻¹ (CH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.0 (s; 2H; OCH₂O), 4.0–3.6 (m; 6H; CHCH₂), 3.2 (s; 2H; OH).

C₅H₁₀O₄ (134.1) Ber. C 44.77 H 7.52 Gef. C 44.50 H 7.31

1,4-Di-O-tosyl-2,3-O-methylen-DL-threitol (**11a**): Die Umsetzung von 13.4 g (0.10 mol) 2,3-O-Methylen-DL-threitol mit 76 g (0.40 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 100 ml Pyridin analog der Vorschrift in Lit.¹⁴⁾ liefert 40 g (90%) **11a** mit Schmp. 65°C.

IR (KBr): 3050 (=CH), 2950, 2920, 2870 (CH), 1595, 1490 (C=C, Phenyl), 1355, 1180 cm⁻¹ (S=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.72 (AA'XX'; 8H; C₆H₄), 4.97 (s; 2H; OCH₂O), 4.17 (m; 6H; CHCH₂), 2.53 (s; 6H; CH₃).

C₁₉H₂₂O₈S₂ (442.5) Ber. C 51.57 H 5.01 Gef. C 51.48 H 4.93

1,4-Diiod-2,3-(methylendioxy)butan (**12a**): Durch Reaktion von 11.0 g (0.025 mol) **11a** mit 17.6 g (0.16 mol) Natriumiodid in 100 ml Aceton analog der Vorschrift in Lit.¹⁵⁾ erhält man 8.05 g (91%) **12a** mit Sdp. 103°C/0.1 Torr.

IR (Film): 3010, 2955, 2855, 2750 cm⁻¹ (CH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.85 (s; 2H; OCH₂O), 4.0–3.6 (m; 2H; CH), 3.3–3.0 (m; 4H; CH₂).

C₅H₈I₂O₂ (353.9) Ber. C 16.97 H 2.28 Gef. C 17.24 H 2.28

4,5-Dimethylen-1,3-dioxolan (**2**) und 2,2-Dimethyl-4,5-dimethylen-1,3-dioxolan (**3**): 35.4 g (0.10 mol) **12a** bzw. 38.2 g (0.10 mol) **12b**¹⁵⁾ und 15.2 g (0.10 mol) 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-2-en⁴⁵⁾ werden unter Luftausschluß in 100 ml absol. Ether 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion kann gaschromatographisch verfolgt werden. Dann saugt man vom ausgefallenen Hydroiodid ab und entfernt den Ether bei Raumtemp. i. Vak. Den Rest destilliert man bei 0.1 Torr in eine auf –80°C gekühlte Kühlfalle. Die so erhaltenen Produkte sind gaschromatographisch rein. **2** ist nach GC und spektroskopischen Daten identisch mit einer nach Lit.⁸⁾ hergestellten Probe.

^{*)} Sachbeihilfe der Stiftung Volkswagenwerk.

^{**)} DFG-Projekt: Automatisierung von Labormeißgeräten.

2: Ausb. 6.3 g (64.5%). — IR (Film): 3120 (=CH), 2780 (CH), 1675, 1625 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.4$ (s; 2H; OCH_2O), 4.5 (mc; 4H; = CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 151.54$ (s; —C=), 96.81 (t, $^1J = 172$ Hz; OCH_2O), 80.60 (t, $^1J = 163$ Hz; = CH_2).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ (98.1) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 61.10 H 6.13

3: Ausb. 8.6 g (68%). — IR (Film): 3120 (=CH), 2990, 2935 (CH), 1675, 1665, 1625 (C=C), 1385, 1375 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 4.332$ und 4.325 ((AB) $_2$ -System, $^2J_{A,B} = 2.4$ Hz; 4H; = CH_2), 1.54 (s; 6H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 152.18$ (s; —C=), 111.79 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 80.00 (t, $^1J = 163$ Hz; = CH_2), 25.91 (t, $^1J = 127$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — MS: $m/e = 126$ (M^+ , 99%), 111 (32), 83 (17), 59 (24), 56 (22), 43 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.49 H 7.84

3 aus 11b: 14.1 g (0.03 mol) **11b**¹⁴⁾ und 6.7 g (0.060 mol) Kalium-*tert*-butylat werden unter Rühren bei 0.1 Torr auf 140°C erhitzt. *tert*-Butylalkohol und **3** werden in einer angeschlossenen Kühlfalle (–80°C) aufgefangen. Man erhält 9.5 g eines Gemisches, das nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu ca. 25% aus **3** besteht. Ausb. ca. 2.3 g (60%).

1,5-Hexadien-3,4-diol (13): Zu 112 g (2.0 mol) Acrolein und 260 g Zn-Staub in 1.2 l Ethanol läßt man unter Rühren 186 g konz. Essigsäure so schnell zutropfen, daß die Temperatur 0°C nicht überschreitet. Anschließend rührt man noch 24 h bei 0°C, läßt absitzen, saugt ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Ethanol aus. Das Lösungsmittel wird bei max. 50°C i. Vak. abdestilliert, der Rest in 800 ml Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Man entfernt den Ether im Rotationsverdampfer und destilliert den Rückstand. Ausb. 89 g (78%); Sdp. 95–100°C/10 Torr (Lit.^{16a)} 97–104°C/16 Torr).

IR (Film): 3380 (OH), 3080, 3015 (=CH), 2985, 2880 (CH), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.91$ (mc; 2H; =CH–), 5.33 (mc; 4H; = CH_2), 4.18 (mc; –CH–, *meso*), 3.96 (mc; –CH–, *d, l*), 3.97 (s; 2H; OH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (114.1) Ber. C 63.13 H 8.83 Gef. C 63.57 H 9.16

4,5-Divinyl-1,3-dioxolan (14): 22.8 g (0.20 mol) **13**, 6.6 g (0.22 mol) Paraformaldehyd, 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure und 150 ml Benzol werden am Wasserabscheider so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Reaktionswasser mehr abscheidet. Nach dem Abkühlen wäscht man mit verd. Lauge und Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und destilliert. Ausb. 21 g (83%); Sdp. 70°C/50 Torr.

IR (Film): 3080, 3015 (=CH), 2985, 2860, 2750 (CH), 1640 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.0$ –4.8 (m; 10H; OCH_2O , CH= CH_2), 4.40 (m; –CH–, *meso*), 3.95 (m; –CH–, *d, l*).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (126.2) Ber. C 66.64 H 7.99 Gef. C 66.45 H 7.81

2,2-Dimethyl-4,5-divinyl-1,3-dioxolan (15): Analog der Vorschrift zur Herstellung von **14** erhält man aus 114 g (1.0 mol) **13** mit 116 g (2.0 mol) Aceton und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml Methylendichlorid 148.9 g (96%) **15** mit Sdp. 45°C/12 Torr.

IR (Film): 3080 (=CH), 2980, 2935, 2880 (CH), 1640 (C=C), 1380, 1370 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.1–5.0 (m; 6H; CH= CH_2), 4.50 (m; –CH–, *meso*), 4.00 (m; –CH–, *d, l*), 1.44 (s; 3H; CH_3 , *meso*), 1.38 (s; 6H; CH_3 , *d, l*), 1.33 (s; 3H; CH_3 , *meso*).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154.2) Ber. C 70.09 H 9.15 Gef. C 69.76 H 9.24

4,5-Diethyliden-1,3-dioxolan (4) und 4,5-Diethyliden-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (5): Zu einer Lösung von 63.1 g (0.50 mol) **14** bzw. 77.1 g (0.50 mol) **15** in 50 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gibt man 56 g (0.50 mol) Kalium-*tert*-butylat in 150 ml Dimethylsulfoxid und rührt 12 h bei 80°C. Dann gibt man das Reaktionsgemisch auf 200 g Eis und extrahiert mehrmals mit Ether. Die etherische Phase wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Man entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer; der Rest wird destilliert.

4: Ausb. 39 g (62%); Sdp. 95°C/85 Torr. — IR (Film): 3080 (=CH), 3010, 2980, 2860, 2750 (CH), 1695 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.35 (s; 2H; OCH₂O), 4.75 (q, ³J = 6.5 Hz; 2H; —CH=), 1.68 (d, ³J = 6.5 Hz; 6H; CH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 146.00 (s; C=CH₂), 96.77 (t, ¹J = 171 Hz; OCH₂O), 89.96 (d, ¹J = 158 Hz; =CH—), 10.25 (q, ¹J = 127 Hz; CH₃).

C₇H₁₀O₂ (126.2) Ber. C 66.62 H 8.00 Gef. C 66.40 H 7.85

5: Ausb. 53.5 g (69.5%); Sdp. 88°C/50 Torr. — IR (Film): 3050 (=CH), 2995, 2930, 2905, 2860, 2740 (CH), 1790, 1695 (C=C), 1380, 1370 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.66 (q, ³J = 7.0 Hz; 2H; =CH—), 1.64 (d, ³J = 7.0 Hz; 6H; CH₃), 1.47 (s; 6H; C(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 146.58 (s; —C=CH), 110.93 (s; C(CH₃)₂), 89.01 (d, ¹J = 162 Hz; =CH—), 26.16 (q, ¹J = 131 Hz; C(CH₃)₂), 10.19 (q, ¹J = 131 Hz; CH₃). — MS: m/e = 154 (M⁺, 92%), 139 (24), 111 (14), 96 (21), 79 (22), 70 (40), 56 (100), 43 (67).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.13 H 9.09 Gef. C 70.25 H 9.34

2,3-Dimethylen-1,4-dioxan (6): Lit.⁹⁾

2,3-Diethoxy-1,3-butadien (7): Lit.¹⁰⁾

1,2-Dimethylencyclobutan (8): Lit.¹¹⁾

1,2-Dimethylencyclopentan (9): Lit.¹²⁾

1,2-Dimethylencyclohexan (10): Lit.¹³⁾

2. Cycloadditionen mit den Dienen 1–5 und 7

Diels-Alder-Addukte mit 4-Phenyl-Δ¹-1,2,4-triazolin-3,5-dion (16a) und 4-tert-Butyl-Δ¹-1,2,4-triazolin-3,5-dion (16b)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.01 mol Dien 1–5 bzw. 7 werden in 10 ml absol. Benzol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 0.01 mol 16a oder 16b in 50 ml wasserfreiem Benzol. Die rote Farbe des Triazolindions verschwindet sofort. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert.

N-tert-Butyl-4,5-carboxyldioxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (17b): Ausb. 2.5 g (93%). Schmp. 174–175°C (Methylendichlorid/Petrolether). — IR (KBr): 2980, 2940, 2865 (CH); 1860, 1835 (C=O, Carbonat); 1775, 1750, 1700 cm⁻¹ (C=O, Imid). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.45 (s; 4H; CH₂), 1.67 (s; 9H; CH₃).

C₁₁H₁₃N₃O₅ (267.2) Ber. C 49.44 H 4.90 N 15.73 Gef. C 49.51 H 4.79 N 15.51

N-tert-Butyl-4,5-methylendioxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (18b): Ausb. 2.1 g (84%). Schmp. 75°C (n-Hexan). — IR (KBr): 2980, 2940, 2910, 2870 (CH); 1775, 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.87 (s; 2H; OCH₂), 4.23 (s; 4H; CH₂), 1.66 (s; 9H; CH₃).

C₁₁H₁₅N₃O₄ (253.3) Ber. C 52.16 H 5.97 N 16.60 Gef. C 52.07 H 6.18 N 16.56

4,5-Isopropylidendioxy-N-phenyl-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (19a): Ausb. 2.9 g (96%). Schmp. 174°C (Methylendichlorid/Petrolether). — IR (KBr): 2990, 2850 (CH); 1780, 1720 (C=O und C=C); 1595, 1500 (C=C, Phenyl); 1385, 1375 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6–7.2 (m; 5H; C₆H₅), 4.32 (s; 4H; CH₂), 1.60 (s; 6H; CH₃).

C₁₅H₁₅N₃O₄ (301.3) Ber. C 59.79 H 5.02 N 13.95 Gef. C 59.50 H 5.06 N 13.90

N-tert-Butyl-4,5-isopropylidendioxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (19b): Ausb. 2.5 g (88%). Schmp. 125°C (Methylendichlorid/Petrolether). — IR (KBr): 2995, 2990, 2930, 2910, 2860 (CH); 1770, 1700 cm⁻¹ (C=O und C=C). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.03 (s; 4H; CH₂), 1.58 (s; 15H; C(CH₃)₂ und C(CH₃)₃).

C₁₃H₁₉N₃O₄ (281.3) Ber. C 55.50 H 6.81 N 14.94 Gef. C 55.36 H 6.90 N 14.83

N-tert-Butyl-3,6-dimethyl-4,5-methylendioxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (20b): Ausb. 2.6 g (91%). Schmp. 73°C (Petrolether). — IR (CHCl₃): 2980, 2935, 2875 (CH); 1765, 1700 cm⁻¹

(C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.78 (AB-System; 2H; OCH₂), 4.57 (q, ³J = 6 Hz; 2H; CH–CH₃), 1.63 (s; 9H; C(CH₃)₃), 1.52 (d, ³J = 6 Hz; 6H; CH–CH₃).

C₁₃H₁₉N₃O₄ (281.3) Ber. C 55.50 H 6.81 N 14.84 Gef. C 55.28 H 6.93 N 14.89

4,5-Isopropylidendioxy-3,6-dimethyl-N-phenyl-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (21a): Ausb. 3.1 g (94%). Schmp. 142°C (Petrolether). – IR (KBr): 2995, 2990, 2930, 2875 (CH); 1770, 1720, 1710 (C=O und C=C); 1590, 1500 (C=C, Phenyl); 1380, 1370 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.6–7.2 (m; 5H; C₆H₅), 4.8–4.4 (m; 2H; CH), 1.6 und 1.5 (d und s; 12H; CH–CH₃ und C(CH₃)₂).

C₁₇H₁₉N₃O₄ (329.4) Ber. C 61.99 H 5.82 N 12.76 Gef. C 61.83 H 5.77 N 12.81

N-tert-Butyl-4,5-diethoxy-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-pyridazindicarboximid (22b): Ausb. 2.8 g (96%). Schmp. 75°C (n-Hexan). – IR (KBr): 3010, 2990, 2930 (CH); 1765, 1700 cm⁻¹ (C=O und C=C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.96 (q, ³J = 7 Hz; 4H; CH₂), 3.87 (s; 4H; CH₂), 1.57 (s; 9H; C(CH₃)₃), 1.23 (t, ³J = 7 Hz; 6H; CH₃).

C₁₄H₂₃N₃O₄ (291.4) Ber. C 57.71 H 7.96 N 14.43 Gef. C 57.56 H 7.83 N 14.27

Diels-Alder-Addukte mit Ethylentetracarbonitril

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 0.01 mol des Diens **3**, **4** bzw. **5** in 10 ml absol. Benzol tropft man bei Raumtemp. 1.28 g (0.01 mol) Ethylentetracarbonitril in 10 ml absol. Benzol. Beim Zutropfen tritt eine rote Färbung auf, die jedoch sofort wieder verschwindet. Man läßt noch 12 h bei Raumtemp. stehen, entfernt dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisiert den Rückstand zuerst aus Ethanol, dann aus Methylendichlorid/Petrolether um.

4,5-Isopropylidendioxy-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (24): Ausb. 2.13 g (84%). Schmp. 152°C. – IR (KBr): 2995, 2930, 2855 (CH); 2250 (C≡N); 1740 (C=C); 1380, 1370 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.60 (s; 4H; CH₂), 1.53 (s; 6H; C(CH₃)₂).

C₁₃H₁₀N₄O₂ (254.3) Ber. C 61.36 H 3.96 N 22.04 Gef. C 61.56 H 3.93 N 22.03

3,6-Dimethyl-4,5-methylendioxy-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (25): Ausb. 2.5 g (100%). Schmp. 172°C. – IR (KBr): 3000, 2950, 2890, 2810, 2790 (CH); 2250 (C≡N); 1725 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.8 (mc; 2H; OCH₂), 3.87 (q, aufgespalten, ³J = 7 Hz; 2H; CH–CH₃), 1.67 (d, ³J = 7 Hz; 6H; CH–CH₃).

C₁₃H₁₀N₄O₂ (254.3) Ber. C 61.41 H 3.96 N 22.04 Gef. C 62.07 H 3.86 N 22.27

4,5-Isopropylidendioxy-3,6-dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (26): Ausb. 2.55 g (91%). Schmp. 128°C. – IR (KBr): 3000, 2990, 2935, 2880 (CH); 2250 (C≡N); 1740 (C=C); 1385, 1375 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.8 (q, aufgespalten, ³J = 7 Hz; 2H; CH–CH₃), 1.7 und 1.6 (d und s; 12H; CH–CH₃ und C(CH₃)₂).

C₁₅H₁₄N₄O₂ (282.3) Ber. C 63.82 H 5.00 N 19.85 Gef. C 64.12 H 4.80 N 19.96

4,5-Isopropylidendioxy-3,6-dimethyl-N-phenyl-4-cyclohexen-1,2-dicarboximid (27): 1.54 g (0.01 mol) **5** und 1.73 g (0.01 mol) *N*-Phenylmaleinimid werden in 10 ml n-Hexan 24 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen farblose Nadeln aus, die abgesaugt und aus Methylendichlorid/Petrolether umkristallisiert werden. Ausb. 2.1 g (64.2%). Schmp. 145°C.

IR (KBr): 3060 (=CH, Phenyl); 2980, 2935, 2900, 2875 (CH); 1710 (C=C und C=O); 1595, 1495 (C=C, Phenyl); 1385, 1375 cm⁻¹ (C(CH₃)₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6–7.1 (m; 5H; C₆H₅), 3.6–2.8 (m; 4H; CH), 1.60 (s; 3H; CH₃), 1.45 (s; 3H; CH₃), 1.33 (d, aufgespalten, ³J = 6.5 Hz; 6H; CH–CH₃).

C₁₉H₂₁NO₄ (327.4) Ber. C 69.70 H 6.46 N 4.28 Gef. C 69.52 H 6.45 N 4.23

3,4-Isopropylidendioxy-2,5-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-3-en-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (28): 1.54 g (0.01 mol) **5** und 1.70 g (0.01 mol) 1-Cyclobuten-1,2-dicarbonsäure-dimethylester¹⁹⁾ werden

24 h auf 100°C erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt ein farbloser Feststoff auszufallen. Man läßt abkühlen, versetzt mit 10 ml Petrolether und erhitzt erneut zum Sieden. Nach dem Abkühlen saugt man die farblose Festsubstanz ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 2.5 g (77%) farblose Nadeln. Schmp. 166°C.

IR (KBr): 2990, 2970, 2960, 2875 (CH); 1745 (C=O); 1725 (C=C); 1390, 1380 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): δ = 3.75 (s; 3 H; CO_2CH_3), 3.65 (s; 3 H; CO_2CH_3), 3.0–1.8 (m; 6 H; $\text{CH}-\text{CH}_3$ und CH_2), 1.50 (s; 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (d, 3J = 3 Hz; 6 H; $\text{CH}-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (324.4) Ber. C 62.94 H 7.46 Gef. C 62.75 H 7.23

4,5-Isopropylidendioxy-3,6-dimethyl-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (30): 3.04 g (0.02 mol) **5** und 2.84 g (0.02 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden 0.5 h auf 100°C erhitzt und anschließend in einer Kurzwegapparatur destilliert. Ausb. 5.2 g (87.8%). Sdp. 82°C/1 · 10⁻³ Torr.

IR (Film): 2980, 2930, 2875, 2840 (CH); 1725 (C=O und C=C); 1620 (C=C); 1380, 1370 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.77 (s; 6 H; CO_2CH_3), 3.60–3.20 (m; 2 H; CH), 1.55 (s; 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.52 (s; 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, aufgespalten, 3J = 6.5 Hz; 6 H; $\text{CH}-\text{CH}_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (296.3) Ber. C 60.80 H 6.80 Gef. C 60.35 H 6.77

4,5-Isopropylidendioxy-3,6-dimethylphthalsäure-dimethylester (33): 8.1 g (0.027 mol) **30** und 6.8 g (0.03 mol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon werden in 200 ml absol. Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen saugt man vom ausgefallenen 2,3-Dichlor-5,6-dicyanhydrochinon ab und wäscht den Rückstand mehrmals mit Ether aus. Anschließend engt man das Filtrat im Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml ein, saugt ab und wäscht den Rückstand erneut mit Ether aus. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird i. Hochvak. destilliert. Ausb. 5.8 g (73%). Sdp. 105°C/5 · 10⁻³ Torr. Schmp. 72°C.

IR (CHCl_3): 2990, 2950 (CH); 1725 (C=O); 1385, 1375 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.83 (s; 6 H; CO_2CH_3), 2.20 (s; 6 H; CH_3), 1.68 (s; 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (294.3) Ber. C 61.21 H 6.17 Gef. C 60.97 H 6.00

2,3-Isopropylidendioxy-1,4-dimethyl-1,4,4a,9a-tetrahydroanthrachinon (29): Eine Lösung von 7.7 g (0.05 mol) **5**, 7.9 g (0.05 mol) 1,4-Naphthochinon und 0.1 g Hydrochinon in 50 ml Chloroform wird 3 d unter Luftausschluß zum Sieden erhitzt. Dann filtriert man heiß ab, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand in wenig Ether auf und saugt ab. Der Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 10.4 g (66.7%) farblose Kristalle. Schmp. 162°C.

IR (KBr): 3060 (=CH), 2980, 2920, 2950, 2830 (C–H), 1725, 1695, 1670 (C=O und C=C), 1590 (C=C, Phenyl), 1380, 1375 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.0 (mc; 4 H; C_6H_4), 4.7 (mc; 1 H; 1-H), 3.7 (dd, $^3J_{1,9a}$ = 1.7 Hz; 1 H; 9a-H), 3.3 (dd, $^3J_{4a,9a}$ = 7.6 Hz; 6 Hz; 1 H; 4a-H), 2.8 (mc, $^3J_{4,4a}$ = 2.7 Hz, $^5J_{1,4}$ = 5.7 Hz; 1 H; 4-H), 1.95 (dd, $^3J_{1,1-\text{CH}_3}$ = 1.8 Hz, $^4J_{9a,1-\text{CH}_3}$ < 1 Hz; 3 H; 1- CH_3), 1.5 (s; 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.65 (d, $^3J_{4,4-\text{CH}_3}$ = 6.5 Hz; 3 H; 4- CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (312.4) Ber. C 73.06 H 6.45 Gef. C 73.43 H 6.56

2,3-Isopropylidendioxy-1,4-dimethylantrachinon (31): Durch eine Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) **29** in 100 ml 5 proz. ethanolischer Kalilauge leitet man 0.5 h einen kräftigen Luftstrom. Dabei fällt ein gelber Feststoff aus, der abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.98 g (100%). Schmp. 192°C.

IR (KBr): 3060 (=C–H, Phenyl); 2980, 2940 (CH); 1660 (C=O); 1590, 1575 (C=C, Phenyl); 1390, 1385 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 7.58 (AA'XX'); 4 H; C_6H_4), 2.76 (s; 6 H; CH_3), 1.32 (s; 6 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (308.3) Ber. C 74.01 H 5.23 Gef. C 74.20 H 5.37

2,3-Dihydroxy-1,4-dimethylantrachinon (32): 1.0 g (3.24 mmol) **31** werden mit 20 ml Ethanol und 20 ml 75 proz. Schwefelsäure 48 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fallen gelb- bis

orangefarbene filzartige Nadeln aus, die abgesaugt und aus Essigsäure umkristallisiert werden. Ausb. 0.85 g (97.8%). Schmp. 222°C.

IR (KBr): 3470 (O–H); 2970, 2930 (CH); 1660, 1640 (Sch) (C=O); 1590, 1550 cm^{-1} (C=C, Phenyl). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8.2\text{--}7.7$ (AA'XX'; 4H; C_6H_4); 5.0–4.5 (2H; OH); 2.67 (s; 6H; CH_3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (268.3) Ber. C 71.63 H 4.51 Gef. C 71.86 H 4.44

Photosensibilisierte Oxidation von 4,5-Diethyliden-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (5)

5-Ethyliden-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-on (35): Für die Photooxidation wurde eine Umlaufapparatur verwendet⁵⁰; der Sauerstoffverbrauch wurde volumetrisch bestimmt. Als Bestrahlungslampe diente die Hg-Lampe Original Hanau TQu 150 Z2⁵¹ und als Filter 1 N Natriumnitrit- oder 1 M Kaliumdichromatlösung. Es wurde bei Raumtemp. gearbeitet.

Zu 400 ml absol. n-Hexan werden 100 mg Methylenblau oder Bengalrosa als Sensibilisator und 15.4 g (0.01 mol) **5** gegeben. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 6 h, GC-Kontrolle) wird die Lösung mit Aktivkohle versetzt und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt, der Rest destilliert. Ausb. 10.8 g (58%). Sdp. 71–72°C/20 Torr.

IR (Film): 3050 (=CH), 2990, 2940, 2920, 2860 (CH), 1785 (C=O), 1695 (C=C), 1385, 1375 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.58$ (q, $^3J = 7.5$ Hz; 1H; =CH–), 1.77 (d, $^3J = 7.5$ Hz; 3H; CH_3), 1.60 (s; 6H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 162.68$ (C=O), 139.49 (=C–), 110.78 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 105.36 (=CH–), 26.78 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 10.63 (CH_3). – MS: $m/e = 142$ (M^+ , 11%), 114 (4), 59 (8), 56 (53), 43 (12), 28 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142.2) Ber. C 59.12 H 7.09 Gef. C 58.94 H 7.35

Reaktion von 4,5-Dimethylen-1,3-dioxolan (2) mit 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen

2,2-Dichlor-3,3-difluor-5'-methylenspiro[cyclobutan-1,4'-[1,3]dioxolan] (36): 3.92 g (0.04 mol) **2**, 20 ml 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen und 0.1 g Hydrochinon werden 36 h im Bombenrohr auf 80°C erhitzt. Danach wird das überschüssige Dichlordifluorethylen bei Raumtemp. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 5.0 g (54%). Sdp. 70°C/10 Torr.

IR (Film): 3020 (=CH); 2980, 2900 (CH); 2780 (OCH_2O); 1690, 1665 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.37$ (s, 1H; OCH_2O), 5.17 (s; 1H; OCH_2O), 4.77 (d, $^2J = 3$ Hz; 1H; = CH_2), 4.33 (d, $^2J = 3$ Hz; 1H; = CH_2), 3.10 (mc; 2H; CH_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 154.24$ (t; O–C=), 115.07 (t; CF_2), 96.11 (s; OCH_2), 90.38 (t; CCl_2), 86.17 (s; = CH_2), 81.83 (t; –C– CCl_2), 42.47 (t; CH_2 – CF_2). – MS: $m/e = 232$ (M^+ , 5%), 230 (8), 98 (71), 73 (7), 42 (100), 39 (6), 31 (7), 29 (6).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_2$ (231.0) Ber. C 36.39 H 2.62 Gef. C 36.70 H 2.60

Ausführung der kinetischen Messungen: Da die Dienadditionen mit 4-Phenyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion (**16a**) bzw. 4-*tert*-Butyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion (**16b**) sehr rasch ablaufen, lassen sie sich direkt in thermostatisierten Quarzküvetten UV-spektroskopisch verfolgen. Die Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid verlaufen langsamer und erfordern deshalb höhere Konzentrationen der Ausgangsprodukte. Hier werden dem Reaktionsansatz zu bestimmten Zeiten Proben entnommen, die durch Verdünnen auf die Meßkonzentration (1:25 bis 1:625) gestoppt werden.

Die Meßdaten wurden mit Hilfe der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung für gleiche Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner ausgewertet, wobei der Umsatz mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes aus den gemessenen Extinktionswerten bestimmt wurde. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zur Bestimmung der Aktivierungsgrößen E_A , ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger geschah auf der Basis der Arrhenius-Gleichung und der Eyringschen Beziehung⁵².

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter wurden mit Hilfe linearer Ausgleichsrechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Hiernach ergaben sich für die Geschwindigkeitskonstante k_2 statistische Fehler von max. $\pm 1.6\%$, für die Aktivierungsgrößen bis zu $\pm 4.4\%$. Alle experimentellen Daten sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Tab. 9. Experimentelle Daten und Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Reaktionen von **1** und **3** mit **16a** in Essigsäure-ethylester, von **1**, **2**, **3** und **7** mit **16b** in Essigsäure-ethylester und von **6**, **8**, **9** und **10** mit Maleinsäureanhydrid (MSA) in Dioxan

Dien	Dieno- phil	T [°C]	Anzahl der Meßpunkte	Umsatz [%]	$k_2 \cdot 10^3$ [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	r
1	16a	16.0	27	2–40	24.9 ± 0.1	1.0000
1	16a	19.8	25	0–42	30.9 ± 0.2	0.9997
1	16a	25.2	28	3–42	46.1 ± 0.1	1.0000
1	16a	30.2	23	2–32	64.1 ± 0.2	0.9999
1	16a	32.9	24	2–55	79.8 ± 0.2	0.9999
1	16a	37.7	24	4–41	108.3 ± 0.2	1.0000
1	16a	42.9	30	4–54	151.0 ± 0.5	0.9999
1	16a	48.9	23	7–64	220.0 ± 1.5	0.9995
3	16a	–19.2	17	20–90	1270 ± 11	0.9994
3	16a	–16.2	15	15–90	1490 ± 14	0.9988
3	16a	–13.0	14	10–80	1750 ± 15	0.9996
3	16a	–11.7	10	50–90	1970 ± 22	0.9994
3	16a	–8.9	11	20–83	2240 ± 18	0.9997
3	16a	–6.0	9	25–83	2850 ± 37	0.9994
3	16a	+1.5	8	45–80	4060 ± 51	0.9995
1	16b	30.0	29	0–50	41.9 ± 0.05	1.0000
1	16b	35.0	34	0–55	56.6 ± 0.07	1.0000
1	16b	40.7	37	0–62	79.9 ± 0.09	1.0000
1	16b	45.3	35	0–65	104.8 ± 0.13	1.0000
1	16b	49.0	38	0–75	130.8 ± 0.17	1.0000
2	16b	11.7	35	40–80	627.0 ± 1.6	0.9999
2	16b	15.3	36	4–75	755.0 ± 3.7	0.9996
2	16b	21.4	34	10–85	1116.0 ± 1.8	1.0000
2	16b	25.3	28	17–82	1421.0 ± 2.6	1.0000
2	16b	30.0	20	13–80	1713.0 ± 4.2	0.9999
3	16b	0.8	39	9–54	109.0 ± 0.2	0.9999
3	16b	2.9	36	5–55	126.0 ± 0.4	0.9998
3	16b	6.4	35	5–60	158.0 ± 0.4	0.9999
3	16b	11.7	23	5–60	222.0 ± 0.5	0.9999
3	16b	15.5	21	5–60	279.0 ± 0.8	0.9999
3	16b	21.2	18	7–65	397.0 ± 1.4	0.9999
3	16b	25.4	7	9–47	497.0 ± 1.6	1.0000
3	16b	30.0	7	9–52	623.0 ± 1.7	1.0000
7	16b	30.0	23	3–56	209.0 ± 0.5	0.9999
7	16b	36.5	28	2–70	293.0 ± 0.8	0.9999
7	16b	37.6	23	4–60	309.0 ± 0.7	0.9999
7	16b	40.3	19	5–65	360.0 ± 1.3	0.9999
7	16b	43.8	11	5–55	406.0 ± 2.1	0.9999
7	16b	47.2	9	7–53	482.0 ± 2.7	0.9999
7	16b	48.2	9	8–53	484.0 ± 3.9	0.9998
7	16b	49.9	8	9–54	558.0 ± 5.7	0.9997
6	MSA	30.0	30	0–34	29.5 ± 0.06	0.9999
6	MSA	40.8	28	0–34	51.8 ± 0.12	0.9999
6	MSA	50.2	34	0–52	85.7 ± 0.15	1.0000
6	MSA	53.1	30	0–65	106.8 ± 0.12	1.0000
6	MSA	64.9	20	0–41	184.7 ± 0.32	1.0000
8	MSA	20.0	11	0–50	$0.071 \pm 9 \cdot 10^{-4}$	0.9993
8	MSA	30.0	9	7–60	$0.164 \pm 29 \cdot 10^{-4}$	0.9989
8	MSA	41.1	9	15–62	$0.362 \pm 59 \cdot 10^{-4}$	0.9991

Tab. 9 (Fortsetzung)

Dien	Dieno- phil	<i>T</i> [°C]	Anzahl der Meßpunkte	Umsatz [%]	<i>k</i> ₂ (· 10 ³) [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	<i>r</i>
9	MSA	30.0	20	0–35	23.2 ± 0.07	0.9999
9	MSA	39.4	14	0–16	39.2 ± 0.02	0.9998
9	MSA	44.6	25	0–36	53.0 ± 0.01	0.9999
9	MSA	48.7	32	0–50	68.9 ± 0.11	1.0000
9	MSA	49.2	26	0–32	70.6 ± 0.24	0.9999
9	MSA	54.2	26	0–42	85.9 ± 0.30	0.9999
9	MSA	58.2	13	0–23	108.7 ± 0.37	0.9999
9	MSA	62.8	12	0–23	130.0 ± 0.84	0.9998
10	MSA	20.0	11	10–70	5.54 ± 0.15	0.9967
10	MSA	33.9	10	15–70	12.64 ± 0.17	0.9993
10	MSA	40.6	7	17–80	17.48 ± 0.28	0.9995

Literatur

- ¹⁾ K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4092 (1973).
- ²⁾ K. N. Houk und R. W. Strozier, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4095 (1973).
- ³⁾ N. D. Epiotis, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1924 (1972); **95**, 1191 (1973).
- ⁴⁾ R. Sustmann und R. Schubert, Angew. Chem. **84**, 888 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 840 (1972).
- ⁵⁾ R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2190 (1976).
- ⁶⁾ K. N. Houk und L. L. Munchausen, J. Am. Chem. Soc. **98**, 937 (1976).
- ⁷⁾ H.-D. Scharf und H. Plum, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 27.
- ⁸⁾ J. B. Miller, J. Org. Chem. **25**, 1279 (1960).
- ⁹⁾ R. K. Summerbell und G. J. Lestina, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3879 (1957).
- ¹⁰⁾ J. R. Johnson, W. H. Joblin und G. W. Bodamer, J. Am. Chem. Soc. **63**, 131 (1941).
- ¹¹⁾ A. P. Blomquist und J. A. Verdol, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1806 (1955).
- ¹²⁾ P. D. Bartlett, A. S. Wingrove und R. Owyang, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6067 (1968).
- ¹³⁾ W. J. Bailey und H. R. Golden, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4780 (1953).
- ¹⁴⁾ M. Carmack und Ch. J. Kelley, J. Org. Chem. **33**, 2171 (1968).
- ¹⁵⁾ J. Rubin, H. A. Lardy und H. O. L. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **74**, 425 (1952).
- ¹⁶⁾ Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung von **13** liefern entweder nur geringe Ausbeuten^{16a, b)} oder sind in der Durchführung relativ aufwendig^{16c)}. — ^{16a)} R. R. Read und R. M. Freer, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1401 (1926). — ^{16b)} Shell Internationale Research Maatschappij N. V. (G. Smith), Franz. Pat. 1410 736 (10. Sept. 1965) [Chem. Abstr. **64**, P 595d (1966)]. — ^{16c)} H. P. Figeys und M. Gelbecke, Bull. Soc. Chim. Belg. **83**, 381 (1974).
- ¹⁷⁾ R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- ¹⁸⁾ H. Wamhoff und K. Wald, Org. Prep. Proced. Int. **7**, 251 (1975).
- ¹⁹⁾ R. N. McDonald und R. R. Reitz, J. Org. Chem. **37**, 2418 (1972).
- ²⁰⁾ K. Lagodzinski, Liebigs Ann. Chem. **342**, 99 (1905).
- ²¹⁾ K. Lagodzinski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 118 (1895).
- ²²⁾ M. C. Clark, J. Chem. Soc. C **1966**, 280.
- ²³⁾ A. Schoeller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 684 (1889).
- ²⁴⁾ A. Windaus und J. Brunken, Liebigs Ann. Chem. **460**, 225 (1928).
- ²⁵⁾ G. O. Schenck und K. Ziegler, Naturwissenschaften **32**, 157 (1944).
- ²⁶⁾ C. Dufraisse und S. Ecary, C. R. Acad. Sci. **223**, 735 (1946).
- ²⁷⁾ N. M. Hasty und D. R. Kearns, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3380 (1973).
- ²⁸⁾ P. D. Bartlett, Science **159**, 833 (1968).
- ²⁹⁾ P. D. Bartlett, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 473 (1970).
- ³⁰⁾ J. Sauer, D. Lang und A. Mielert, Angew. Chem. **74**, 352 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 268 (1962).
- ³¹⁾ J. Sauer, Angew. Chem. **78**, 233 (1966), und **79**, 76 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 211 (1966), und **6**, 16 (1967).
- ³²⁾ K. Fukui, Acc. Chem. Res. **4**, 57 (1971).

- ³³⁾ W. C. Herndon, Chem. Rev. **72**, 157 (1972).
- ³⁴⁾ R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- ³⁵⁾ I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, 1. Aufl., J. Wiley, New York 1976.
- ³⁶⁾ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1285, 1294, 1302 (1975); QCPE-Programm Nr. 279.
- ³⁷⁾ R. Sustmann und R. Schubert, Tetrahedron Lett. **1972**, 2739.
- ³⁸⁾ Ch. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner und J. R. Wiseman, Angew. Chem. **85**, 302 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 312 (1973).
- ³⁹⁾ C. R. Brundle und M. B. Robin, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5550 (1970).
- ⁴⁰⁾ J. Mattay, H. Leismann und H.-D. Scharf, Chem. Ber. **112**, 577 (1979).
- ⁴¹⁾ H. Bock und B. G. Ramsay, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973).
- ⁴²⁾ D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der org. Chemie, 2. Aufl., S. 17, Thieme, Stuttgart 1971.
- ⁴³⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **53**, 1677 (1970).
- ⁴⁴⁾ H. Oberhammer und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **91**, 10 (1969).
- ⁴⁵⁾ K. Hagen, G. Hagen und M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **26**, 3649 (1972).
- ⁴⁶⁾ L. H. Scharpen und V. W. Laurie, J. Chem. Phys. **43**, 2765 (1965).
- ⁴⁷⁾ J. A. Pople und D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, 1. Aufl., McGraw-Hill, New York 1970.
- ⁴⁸⁾ L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **90**, 543 (1968).
- ⁴⁹⁾ P. W. Feit, J. Med. Chem. **7**, 14 (1964).
- ⁵⁰⁾ H.-D. Scharf, J. Fleischhauer und J. Aretz, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 4/5a, Thieme, Stuttgart 1975.
- ⁵¹⁾ Original Hanau Quarzlampen GmbH, Höhensonnenstraße, D-6450 Hanau.
- ⁵²⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, 2. Aufl., S. 91, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964.

[209/78]