

Der Einfluß des Dien-1,4-Abstandes auf die Reaktivität bei Diels-Alder-Reaktionen

Reiner Sustmann*¹⁾, Mechthild Böhm und Jürgen Sauer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, und
Institut für Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr., D-8400 Regensburg

Eingegangen am 6. Oktober 1978

Die Reaktivität von Cyclopentadien und *cis*-fixierten Di-*exo*-methylenverbindungen in Diels-Alder-Reaktionen wird im Rahmen des Grenzorbitalmodells untersucht. Es wird gezeigt, daß neben der Energiedifferenz der dominanten Grenzorbitalwechselwirkung auch der Dien-1,4-Abstand eine wichtige Funktion besitzt. Je kürzer dieser ist, umso reaktiver ist das Dien. Dies zeigt die Kinetik der Umsetzung von Tetracyanethylen und Maleinsäureanhydrid mit Cyclopentadien und den Di-*exo*-methylenverbindungen 2–6, deren 1,4-Abstand auf Grund von Kraftfeldrechnungen bekannt ist. Zwischen 1,4-Abstand des Diens und $\log k_2$ der Cycloaddition besteht ein linearer Zusammenhang, der sich theoretisch begründen läßt.

Significance of Diene-1,4-Distance on the Reactivity in Diels-Alder Reactions

The reactivity of cyclopentadiene and di-*exo*-methylene compounds in Diels-Alder reactions is investigated using the frontier molecular orbital method. It is shown that besides the HOMO-LUMO energy difference the diene 1,4-distance plays an important part for the rate of reaction. The shorter this distance is the higher becomes the reactivity. Experimentally this is shown by the rates of reaction of tetracyanoethylene and maleic anhydride with cyclopentadiene and di-*exo*-methylene compounds 2–6. The 1,4-distance of the latter is known from force field calculations. 1,4-Distance and $\log k_2$ exhibit a linear relationship which is supported by theoretical considerations.

Diels-Alder-Reaktionen stellen eine der präparativ wichtigsten Synthesemethoden zur Herstellung sechsgliedriger Ringe dar²⁾. Um das synthetische Potential dieses Reaktionsprinzips auszuschöpfen, muß man die Faktoren kennen, welche die Reaktivität von Dien und Dienophil beeinflussen. Hierbei hat sich in den letzten Jahren das hauptsächlich von Fukui³⁾ entwickelte Grenzorbitalmodell (FMO-Modell)^{3,4)} als äußerst nützlich und erfolgreich erwiesen. In seiner einfachsten Anwendung betrachtet man den Einfluß der HOMO-LUMO-Abstände der Reaktionspartner auf die Reaktivität^{5,6)}. Von den beiden HOMO-LUMO-Abständen ist jeweils der kürzere reaktivitätsbestimmend, der andere kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Jeder Substituenteneinfluß, der die dominante HOMO-LUMO-Separation verkleinert, erhöht die Reaktivität und umgekehrt. Kinetische Daten für Reaktionen substituierter Diene mit Tetracyanethylen⁷⁾ und Maleinsäureanhydrid⁸⁾ sind ein experimenteller Hinweis hierfür. Es existiert eine grobe Korrelation von $\log k_2$ mit dem HOMO-LUMO-Abstand⁹⁾. Houk und Munchhausen¹⁰⁾ zeigten dies für die Reaktion cyansubstituierter Ethylene mit Cyclopentadien ebenfalls.

Die Grenzorbitalmethode stellt eine Anwendung von Störungstheorie 2. Ordnung im Rahmen der Hückel-Näherung dar. Der Ausdruck für die Stabilisierungsenergie unter Einschluß beider HOMO-LUMO-Wechselwirkungen lautet:

$$\Delta E = \frac{(c_{\text{HOr}}c_{\text{LUr}}\beta_{rs} + c_{\text{HOs}}c_{\text{LUr}}\beta_{r's'})^2}{E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}}} + \frac{(c_{\text{HOs}}c_{\text{LUr}}\beta_{rs} + c_{\text{HOr}}c_{\text{LUr}}\beta_{r's'})^2}{E_{\text{HO(Dienophil)}} - E_{\text{LU(Dien)}}} \quad (1)$$

$$\Delta E = \frac{1}{E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}}} \quad (2)$$

Eine Reihe von Abweichungen bei der Korrelation von $\log k_2$ mit dem vereinfachten Ausdruck (2)⁹⁾, in den nur der dominante HOMO-LUMO-Abstand eingeht, nicht aber die Eigenvektorkoeffizienten und die Resonanzintegrale β , legte nahe, daß außer dem HOMO-LUMO-Abstand noch andere Faktoren die Reaktivität beeinflussen. Insbesondere deutete, wie früher angemerkt⁶⁾, die schlechte Übereinstimmung von Theorie und Experiment bei Cyclopentadien an, daß neben der cisoiden Struktur der 1,4-Abstand im Dien einen starken Einfluß auf die Reaktivität ausüben sollte. Je kürzer dieser Abstand ist, um so besser sollte im Übergangszustand der Cycloaddition die Überlappung der p-Orbitale der reagierenden Zentren sein, d. h. um so reaktiver sollte das Dien sein. Im FMO-Modell geht dieser Einfluß über die Größe des Resonanzintegrals, welches der Überlappung proportional ist, in den Ausdruck für die Stabilisierung (1) ein.

Um einen genaueren Einblick in diesen Effekt zu gewinnen, haben wir die Kinetik der Umsetzung einiger Diene mit Tetracyanethylen (TCNE) bzw. Maleinsäureanhydrid (MSA) als Dienophil vermessen. Die Diene 1–6 wurden aus folgendem Grund ausgewählt: 1) Ihre HOMO-Energien (Tab. 1) sind sehr ähnlich, $8,49 \pm 0,2$ eV. Auf Grund dieser Tatsache sollten sie alle ähnliche Reaktivität zeigen, wenn allein die HOMO-LUMO-Separation die Reaktivität bestimmt. 2) Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen^{11–13)} und Kraftfeldrechnungen¹⁴⁾ deuten für 2–6 auf Planarität des *s-cis*-fixierten Diengerüsts hin. Die Kraftfeldrechnungen erlauben darüber hinaus auch noch die Angabe des 1,4-Abstandes im Dien-Teilgerüst. Er variiert über einen Bereich von ca. 100 pm (Tab. 1). Nimmt man weiterhin an, was bei der Ähnlichkeit der Diene gerechtfertigt erscheint, daß sich die HOMO-Eigenvektorkoeffizienten der Diene 1–6 nicht wesentlich unterscheiden, so bleibt der 1,4-Abstand, eingehend über das Resonanzintegral β , als einzige Variable im Ausdruck für die Stabilisierungsenergie ΔE (1).







Soweit die Cycloaddukte der Diene 1–6 mit Tetracyanethylen bzw. Maleinsäureanhydrid noch nicht bekannt waren, wurden sie im Rahmen dieser Studie dargestellt. In allen Fällen entstehen in hohen Ausbeuten die erwarteten Produkte. Die kinetischen Messungen wurden UV-spektroskopisch vorgenommen. Die Konzentrationsabnahme der Diene und Dienophile konnte an Hand der Abnahme ihrer Extinktionswerte im UV-Spektrum verfolgt werden. Für jedes Beispiel wurden mindestens sechs kinetische Messungen ausgeführt. Es wurden nur die Versuche berücksichtigt, bei denen der Korrelationskoeffizient besser als 0,90 war, meistens war er $>0,99$. Alle Messungen erfolgten in Dioxan, diejenigen mit TCNE bei $+20^\circ\text{C}$, die mit MSA bei $+30^\circ\text{C}$.

Tab. 1 enthält die kinetischen Daten für die Umsetzungen von 1–6 mit TCNE und MSA.

Diskussion der Ergebnisse

Zwei Aspekte fallen bei der Analyse der Tab. 1 sofort auf. 1) 1,2-Di-*exo*-methylencyclobutan reagiert sowohl mit TCNE als auch mit MSA am langsamsten und Cyclopentadien in beiden Fällen am schnellsten. 2) Der Geschwindigkeitsbereich für 1–6 beträgt mit TCNE 4,4, mit MSA dagegen nur 2,5 Zehnerpotenzen. Dieser letzte Befund steht mit früheren experimentellen Daten in Übereinstimmung^{7,8)} und läßt sich im FMO-Modell mit der geringeren Elektronenaffinität von MSA deuten⁶⁾. Die erste Feststellung scheint

Tab. 1. 1,4-Abstände, HOMO-Energien und kinetische Daten für die Umsetzung der Diene 1–6 mit TCNE und MSA

Dien	$r_{1,4}$ (pm)	HOMO (eV)	TCNE		MSA		
			k_2 (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	log $k_2 + 6$	k_2 (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	log $k_2 + 6$	
	1	236 ¹⁶⁾	8.60 ¹⁵⁾	951 ± 46	8.98	0.0678 ± 0.011	4.83
	2	303 ¹⁴⁾	8.37 ¹⁴⁾	9.60 ± 0.15	6.98	0.0119 ± 0.0011	4.08
	3	308 ¹⁴⁾	8.37 ¹¹⁾	3.08 ± 0.05	6.49	0.00316 ± 0.00001	3.50
	4	314 ¹⁴⁾	8.54 ¹³⁾	2.38 ± 0.15	6.38	0.0359 ± 0.0008	4.56
	5	317 ¹⁴⁾	8.41 ¹¹⁾	0.161 ± 0.001	5.21	0.000173 ± 0.000011	2.24
	6	334 ¹⁴⁾	8.66 ¹²⁾	0.0401 ± 0.0008	4.60	0.000208 ± 0.000041	2.32

die eingangs aufgestellte Hypothese zu bestätigen, daß bei sonst konstanten Bedingungen der 1,4-Abstand im Dien einen starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Läßt sich aus den kinetischen Daten ein quantitativer Zusammenhang zwischen $r_{1,4}$ und log k_2 herstellen? Um zunächst die geringen Unterschiede der ersten vertikalen Ionisierungspotentiale (IP's) auszuschalten, wurden auf den Mittelwert der IP's bezogene korrigierte log k_2 -Werte rechnerisch bestimmt. Hierbei wurde folgendermaßen vorgegangen, wobei die Umsetzungen mit TCNE als Beispiel dienen sollen. Aus einer graphischen Auftragung (Abb. 1) von log k_2 für die Umsetzung von TCNE in Dioxan bei 20°C mit 1- bzw. 2-substituierten alkyl-, alkoxy- und phenylsubstituierten Butadienen⁸⁾ gegen die reziproke HOMO-LUMO-Differenz wurde ermittelt, welchen Einfluß eine Änderung der HOMO-Energie auf die Reaktivität hat. Die HOMO-Energien der Diene¹⁷⁾ und der LUMO-Wert von TCNE (-2.88 eV)¹⁰⁾ wurden der Literatur entnommen. Im Falle TCNE beträgt die Änderung von k_2 pro 1 eV Änderung in der HOMO-Energie 2.14

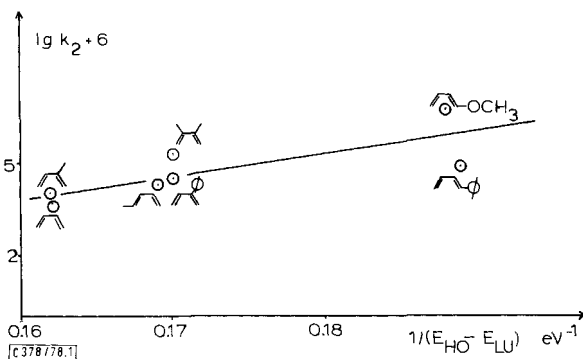


Abb. 1. Korrelation von log k_2 -Werten für die Umsetzung von TCNE mit substituierten Dienen⁸⁾ mit $1/(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$

Zehnerpotenzen. Für MSA ist die auf gleichem Wege ermittelte Änderung 0.3 Zehnerpotenzen pro 1 eV. Die hieraus bestimmten, auf gleiche HOMO-Energie (8.49 eV) korrigierten $\log k_2$ -Werte enthält Tab. 2. Unter der Voraussetzung, daß die HOMO-Eigenvektorkoeffizienten der reagierenden Atome in 1–6 relativ gleich sind, zeigen die korrigierten Werte allein den Einfluß des 1,4-Abstandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Gegenüber den unkorrigierten Werten machen sich nur kleine Abweichungen bemerkbar. Trägt man $\log k_2$ (korr.) gegen den 1,4-Abstand auf (Abb. 2), so resultiert angenähert eine lineare Beziehung (Korrelationskoeffizient 0.96). Allerdings erhebt sich die Frage, ob die Beziehung linear sein sollte.

Tab. 2. Auf gleiches HOMO-IP korrigierte $\log k_2$ -Werte für die Umsetzungen von TCNE und MSA mit den Dienen 1–6

Verbindung	$\log k_2 + 6$ ($\text{l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)	
	TCNE	MSA
1	9.23	4.86
2	6.67	4.03
3	6.16	3.45
4	6.50	4.58
5	5.05	2.26
6	5.04	2.38

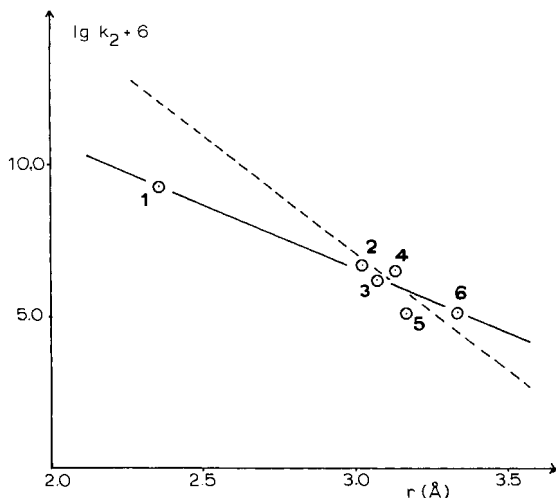


Abb. 2. Abhängigkeit der $\log k_2$ (korr.)-Werte für die Umsetzung von TCNE mit 1–6 von den 1,4-Abständen der Diene

Im FMO-Modell der Diels-Alder-Reaktion nimmt man im allgemeinen eine symmetrische Annäherung der beiden Reaktionspartner in zwei Ebenen an. Dies bedeutet $\beta_{rs} = \beta_{r's'} = \beta$ in Gl. (1). Unter dieser Annahme kann man über die Art der Beziehung eine Aussage machen. Der Übergangszustand der einstufigen Cycloaddition von Butadien und Ethylen liegt nach ab initio-Rechnungen¹⁸⁾ bei einem Abstand der Reaktionspartner von 221 pm. Der Einfluß des 1,4-Abstandes macht sich über das Quadrat der Resonanzintegrale β der beiden neuen Bindungen bemerkbar. Als Funktion des 1,4-Abstandes

haben wir die Überlappungsintegrale der p-Orbitale der reagierenden Atome, welche den Resonanzintegralen proportional sind, bei Abständen der beiden Moleküle von 200 bis 300 pm berechnet. Mit einem Korrelationskoeffizienten $> 0,999$ ergibt sich in allen drei Fällen eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Quadrat des Überlappungsintegrals und dem 1,4-Abstand der Diene 1–6. Demnach ist es nicht überraschend (Abb. 3), daß eine lineare Beziehung von $\log k_2$ (korr.) mit S^2 beobachtet wird.

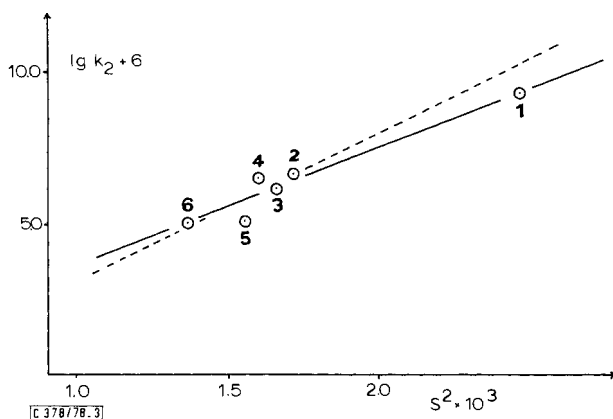


Abb. 3. Abhängigkeit der $\log k_2$ (korr.)-Werte für die Umsetzung von TCNE mit den Dienen 1–6 vom Quadrat des Überlappungsintegrals der neuen Bindungen bei einem Abstand von 300 pm

Abb. 2 und 3 enthalten neben der durchgezogenen auch noch eine gestrichelte Gerade. Letztere wurde berechnet, indem nur die $\log k_2$ (korr.)-Werte der 1,2-Dimethylenverbindungen bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden berücksichtigt wurden. Unter dieser Voraussetzung liegt der Wert für Cyclopentadien unterhalb der gestrichelten Geraden, d. h. es reagiert relativ zu langsam. Eine Extrapolation (Abb. 2) zeigt, daß es mit TCNE eigentlich um ca. drei Zehnerpotenzen rascher reagieren sollte. Es erscheint gerechtfertigt, diesen Befund als Ausdruck einer sterischen Behinderung der Annäherung des Dienophils an Cyclopentadien zu werten. Im Cyclopentadien sollte gegenüber den 1,2-Dimethylenverbindungen die Annäherung durch die Methylenbrücke behindert sein. Dies haben Störungsrechnungen auch früher schon nahegelegt^{19,20}.

Führt man die gleiche Betrachtung für die Umsetzungen von 1–6 mit Maleinsäureanhydrid durch, so zeigen die Resultate den gleichen Trend, aber mit größerer Streubreite der Daten. Ursache hierfür ist der kleinere Geschwindigkeitsbereich, den die $\log k_2$ -Werte überstreichen. Je kleiner dieser ist, um so stärker werden andere Faktoren sichtbar, die in erster Näherung als konstant vorausgesetzt wurden.

Ergebnis dieser Studie ist also, daß neben der HOMO-Energie des Diens bei der normalen Diels-Alder-Reaktion auch der 1,4-Abstand einen starken Einfluß auf die Reaktivität ausübt. Dies bedeutet auch, daß im Übergangszustand der Reaktion beide Zentren des Diens betroffen sind. Solange man offenkettige Diene einsetzt, macht sich dieser Einfluß kaum bemerkbar. Hier scheint der HOMO-LUMO-Abstand der dominierende Faktor zu sein.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Darstellung der Diene: Die Darstellung der 1,2-Dimethylencycloalkanverbindungen kann auf mehrere Arten erfolgen, wurde in dieser Arbeit aber einheitlich über die Pyrolyse der 1,2-Dimethylen-*N,N*-dimethylaminoxide vorgenommen. Wenn auch die Ausbeuten manchmal niedriger als bei anderen Verfahren lagen, waren die Produkte jedoch sehr sauber. Die allgemeine Synthese geht von den vicinalen Dicarbonsäurechloriden aus. Diese wurden bei den bicyclischen Verbindungen durch Diels-Alder-Addition von Fumarsäuredichlorid an die entsprechenden Diene gewonnen²¹⁾. Die Dicarbonsäurechloride wurden mit Dimethylamin in absol. Ether in die substituierten Dicarbonsäureamide umgewandelt, mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Diaminen reduziert und mit Wasserstoffperoxid zum Bisaminoxid oxidiert²¹⁾.

2,3-Dimethylen[*X.2.2*]bicycloalkane **2**, **3** und **5**²¹⁾.

1,2-Dimethylencyclobutan (**6**)^{12, 22)}.

1,2-Dimethylencyclopentan (**4**)²³⁾.

Darstellung der Addukte von 1–6 mit TCNE

Cyclopentadien (**1**) + TCNE^{24, 25)}.

2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.1]heptan (**5**) + TCNE²⁵⁾.

Sämtliche noch nicht beschriebenen Addukte wurden nach einem einheitlichen Schema hergestellt, das am Beispiel des 1,2-Dimethylencyclopentans (**4**) erläutert sei: 100 mg (1.06 mmol) **4** wurden in 10 ml Dioxan gelöst und zu einer Lösung von 136 mg (1.06 mmol) TCNE in 20 ml Dioxan gegeben. Nach 6 h bei Raumtemp. wurde das Dioxan abgezogen, es blieb in quantitativer Ausb. ein Rohprodukt mit Schmp. 136–137°C zurück. Umlösen aus Ethanol ergab 220 mg (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 136°C.

$C_{13}H_{10}N_4$ (222.3) Ber. C 70.25 H 4.54 N 25.21 Gef. C 70.13 H 4.53 N 25.51

Die Cycloaddukte mit den Dienen **2**, **3** und **6** fielen ebenfalls in quantitativer Rohausb. an und wurden aus Ethanol umgelöst.

2 + TCNE: Schmp. 235°C (Reinausb. 90%).

$C_{17}H_{16}N_4$ (276.4) Ber. C 73.89 H 5.83 N 20.28 Gef. C 73.72 H 5.79 N 20.41

3 + TCNE: Schmp. 200°C (Reinausb. 92%).

$C_{16}H_{14}N_4$ (262.3) Ber. C 73.25 H 5.39 N 21.36 Gef. C 73.00 H 5.34 N 21.58

6 + TCNE: Schmp. 165°C (Reinausb. 70%).

$C_{12}H_8N_4$ (208.2) Ber. C 69.22 H 3.87 N 26.91 Gef. C 69.01 H 3.87 N 26.92

Die Reaktionen von MSA mit den Dienen **1–6** wurden früher bereits beschrieben^{23, 26–28)}.

Kinetische Messungen

Sämtliche Messungen wurden UV-spektroskopisch in Dioxan vorgenommen. Die Reaktionen mit TCNE wurden bei 20°C, die mit MSA bei 30°C gemessen. Die Thermostatisierung erfolgte in einem Haake Thermostaten (F-Junior) mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.02^\circ$. Bei Reaktionen mit einer Halbwertszeit < 2 h wurde die Abnahme der Extinktion direkt im UV-Spektrometer verfolgt. Der thermostatisierte Küvettenhalter war auf besser als 0.5° justierbar. Alle langsameren Reaktionen wurden bei 10–100facher Konzentration durchgeführt, wobei zu definierten Zeiten Proben entnommen, verdünnt und vermessen wurden. Die Meßwellenlängen waren bei den Messungen mit TCNE das Absorptionsmaximum des Dienophils, bei den Reaktionen mit MSA wurden die jeweiligen Absorptionsmaxima der Diene in Dioxan verwendet: **1**: $\epsilon_{242.5} = 3350$; **2**: $\epsilon_{248} = 7260$; **3**: $\epsilon_{249} = 7740$; **4**: $\epsilon_{251} = 6430$; **5**: $\epsilon_{249} = 8910$; **6**: $\epsilon_{247.6} = 5700$.

Die Auswertung der Meßpunkte erfolgte mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes und der integrierten Form der Geschwindigkeitsgleichung für Reaktionen 2. Ordnung mit gleichen Anfangskonzentrationen. Jede Kinetik wurde mindestens sechsmal gemessen und mit Hilfe linearer Ausgleichsrechnung ausgewertet (Tab. 1).

Literatur

- ¹⁾ Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Essen-GHS, Universitätsstr., D-4300 Essen.
- ²⁾ H. Wollweber, in *Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V/1c, S. 977, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- ³⁾ K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 1 (1970).
- ⁴⁾ I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, 1. Aufl., J. Wiley, New York 1976.
- ⁵⁾ R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717, 2721.
- ⁶⁾ R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- ⁷⁾ Ch. Rücker, Dissertation, Univ. München 1969.
- ⁸⁾ J. Sauer, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966); **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 211 (1966); **6**, 16 (1967).
- ⁹⁾ R. Sustmann und R. Schubert, *Angew. Chem.* **84**, 888 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 840 (1972).
- ¹⁰⁾ K. N. Houk und L. L. Munchhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 937 (1976).
- ¹¹⁾ P. Asmus und M. Klessinger, *Tetrahedron* **30**, 2477 (1974).
- ¹²⁾ P. Hemmersbach, M. Klessinger und P. Bruckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6344 (1978).
- ¹³⁾ T. Sombeck, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen, Universität Münster 1975.
- ¹⁴⁾ H.-U. Pfeffer und M. Klessinger, *Chem. Ber.* **112**, 890 (1979), nachstehend.
- ¹⁵⁾ P. Bischof und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1677 (1970).
- ¹⁶⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules, Spec. Publ. No. 11, The Chemical Society, London 1958.
- ¹⁷⁾ R. Sustmann und R. Schubert, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2739.
- ¹⁸⁾ R. E. Townshend, G. Ramuni, G. Segal, W. J. Hehre und L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2190 (1976).
- ¹⁹⁾ R. Sustmann und G. Binsch, *Mol. Phys.* **20**, 9 (1971).
- ²⁰⁾ A. Ansmann, Diplomarbeit, Univ. Münster 1971.
- ²¹⁾ D. N. Butler und R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **50**, 795 (1972).
- ²²⁾ A. T. Blomquist und J. A. Verdol, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1806 (1955).
- ²³⁾ P. D. Bartlett, A. S. Wingrove und R. Owyang, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6067 (1968).
- ²⁴⁾ T. L. Cairns und B. C. McKusick, *Angew. Chem.* **73**, 520 (1961).
- ²⁵⁾ J. Sauer, Habilitationsarbeit, Univ. München 1963.
- ²⁶⁾ O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 98 (1928).
- ²⁷⁾ K. Alder und H.-H. Mölls, *Chem. Ber.* **89**, 1960 (1956).
- ²⁸⁾ W. J. Bailey und W. B. Lawson, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1444 (1957).