

Reaktivität substituierter 1,3-Butadiene in Diels-Alder-Reaktionen

Christa Rücker^{1)a}, Dietrich Lang^{2)a}, Jürgen Sauer*^a, Henning Friege^b
und Reiner Sustmann*^b

Institut für Chemie der Universität Regensburg^a,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg,

Universität Essen – Gesamthochschule, Fachbereich Chemie^b,
Postfach 6843, D-4300 Essen 1, und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Eingegangen am 6. August 1979

Kinetische Daten für die Umsetzung substituierter 1,3-Diene mit Tetracyanethylen (TCNE) und anderen Dienophilen werden unter Zugrundelegung des FMO-Modells interpretiert. Während qualitativ die Erwartungen erfüllt sind, stellt man ein Versagen quantitativer Korrelationen fest. Dies zeigt, daß bei Diels-Alder-Reaktionen neben den HOMO-LUMO-Abständen weitere Faktoren eine bedeutsame Rolle spielen, z. B. der 1,4-Abstand im Dien, die Gleichgewichtslage *cisoid* \rightleftharpoons *transoid* Konformation des Diens und andere. Die kinetischen Daten stehen nicht im Widerspruch mit der Vorstellung eines konzertierten Ablaufs der Cycloadditionen.

Reactivity of Substituted 1,3-Butadienes in Diels-Alder-Reactions

Kinetic data for the reaction of substituted 1,3-dienes with tetracyanoethylene (TCNE) and other dienophiles are interpreted in terms of the FMO-model. While the expectations are fulfilled qualitatively, the kinetic data cannot be correlated quantitatively. This shows that in Diels-Alder reactions besides HOMO-LUMO separation other factors play an important role, for instance the 1,4-distance in the diene and the conformational equilibrium *cisoid* \rightleftharpoons *transoid* of the diene. The kinetic data are in accord with a one-step mechanism of the cycloaddition reaction.

Als allgemeines Reaktionsprinzip für die Synthese sechsgliedriger Ringe hat die Diels-Alder-Reaktion seit ihrer Auffindung³⁾ eine wichtige Rolle gespielt. Während die präparative Anwendungsbreite zunächst im Vordergrund stand^{4,5)} und gerade in letzter Zeit wieder für die Synthese komplizierter Naturstoffe an Bedeutung gewinnt⁶⁾, befaßte man sich schon frühzeitig mit dem Mechanismus der Cycloaddition^{7–10)}. Wesentliche Beiträge wie das *cis*-Prinzip und die „*endo*“-Regel¹¹⁾ gehen auf *Alder* zurück. Das Problem einer ein- oder mehrstufigen Reaktion wurde eingehend diskutiert^{9,10)}. Die Regeln zur Erhaltung der Orbitalsymmetrie¹²⁾ gaben weitere Impulse für experimentelle und theoretische Untersuchungen. Der einstufige Mehrzentrenmechanismus mit gleichzeitiger Bildung der neuen σ -Bindungen, wobei der zeitliche Ablauf der Bindungsbildung durchaus unterschiedlich sein kann, scheint am besten mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung zu sein⁹⁾. Dies wird auch von den meisten theoretischen Arbeiten gestützt^{13–15)}. Jüngst stellte jedoch eine theoretische Studie diese Schlußfolgerungen in Frage¹⁶⁾. Der zweistufige Reaktionsweg soll nach MINDO/3-Rechnungen für die Addition von Butadien an Ethylen energetisch bevorzugt sein.

Eine Analyse des Reaktionsmechanismus erfordert die genaue Kenntnis des Einflusses von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Mehrere Studien zum Einfluß der Substituenten im Dienophil wurden für normale Diels-Alder-Additionen ausgeführt^{9,10,17}. Sie bestätigen die Regel, daß elektronenarme Dienophile eine besonders hohe Reaktivität zeigen. Eine theoretische Deutung fanden diese Befunde im Grenzorbitalmodell der Reaktivität^{18,19}. Dieses ermöglichte nicht nur die Beschreibung der Reaktivitätsverhältnisse bei der normalen Diels-Alder-Reaktion, sondern verhalf auch zum Verständnis der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf. Darüber hinaus konnte ein dritter Reaktionstyp postuliert und inzwischen auch experimentell verifiziert werden^{20–22}.

In dieser Arbeit wird der Einfluß von Substituenten im Dien auf die Reaktivität untersucht. Vereinzelt wurden kinetische Studien zu diesem Problem publiziert^{23,24}. Es wird versucht, die verschiedenen für die Reaktion wichtigen Faktoren herauszuarbeiten. Zur Verdeutlichung der besonderen Eigenschaften der Diene werden die meisten Reaktionen mit dem gleichen Dienophil, mit Tetracyanethylen bzw. Maleinsäureanhydrid, ausgeführt; einige Daten finden sich auch für Dicyanmaleinimid als Dienophil. Der Einfluß einer Abänderung der Dienstruktur auf deren Reaktivität gegenüber diesen verschiedenen Dienophilen wird diskutiert.

Präparative Befunde

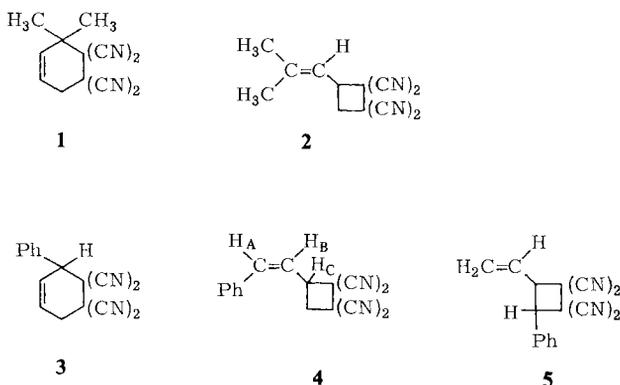
Alle kinetisch studierten Reaktionen der Tab. 1–4 wurden auch im präparativen Maßstab möglichst unter kinetikähnlichen Bedingungen untersucht. Beim Vereinigen der Komponenten in Methylenchlorid beobachtete man in vielen Fällen (s. experimenteller Teil) das Auftreten intensiver Farben der CT-Komplexe (gelb bis blau), die zum Teil sofort, teilweise erst nach Stunden verschwanden.

Aus den farblosen Reaktionslösungen der Reaktionsansätze mit Butadien, den *trans*-1- und 2-substituierten Butadienen, den *trans,trans*-1,4-disubstituierten Butadienen sowie den cyclischen 1,3-Dienen (5- bis 7-Ringe) ließen sich die 1:1-Addukte einer (4 + 2)-Cycloaddition in meist sehr hohen Ausbeuten isolieren (s. experimenteller Teil); die entsprechenden Rohprodukte konnten in vielen Fällen fast quantitativ gefaßt werden und zeigten bei den spektroskopischen Untersuchungen nur unwesentlich geringere Reinheit.

Von den *cis*-1-substituierten 1,3-Butadienen reagierten das 1-Methyl- und das 1-Methoxy-Derivat normal unter (4 + 2)-Cycloaddition ebenso wie *cis*-1,3,5-Hexatrien. Die mit TCNE isolierten 1:1-Addukte waren in allen Eigenschaften mit den aus den entsprechenden *trans*-Dienen erhaltenen Produkten identisch und fielen in hohen Reinausbeuten an. Anhaltspunkte für das Auftreten von (2 + 2)-Cycloaddukten fanden sich in den Spektren der Rohprodukte nicht.

Dagegen ergab 1,1-Dimethylbutadien mit TCNE, wie schon von *Stewart*²⁵ beschrieben, ein Produktgemisch; bei 20°C entstanden in CH₂Cl₂ **1** und **2** im Verhältnis 44:56 (± 2%, NMR-Analyse), eine gegenseitige Umwandlung von (4 + 2)- und (2 + 2)-Cycloaddukt fand bei 20°C in Methylenchlorid nicht statt.

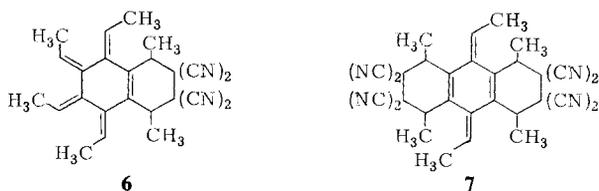
Auch die Umsetzung von *cis*-1-Phenylbutadien mit TCNE führte zu einem Adduktgemisch. Im NMR-Spektrum des Rohproduktes ließen sich die typischen Absorptionsbanden von **3** identifizieren, das auch bei der Reaktion des *trans*-Diens entstanden war. Daneben scheint im Rohprodukt auch das Isomere **4** vorzuliegen (**3**:**4** = 43:57 ± 2%);



neben dem verbreiterten Phenylsingulett findet man die für die Protonen H_A und H_B typischen Signale mit Kopplungskonstanten $J_{AB} = 11.5$ Hz und $J_{BC} = 9$ Hz. Durch fraktionierende Kristallisation ließ sich eine kleine Probe von **4** abtrennen, die mit $\epsilon_{263} = 17000$ (in CH_2Cl_2) und Schultern bei 286 und 295 nm ein für **4** zu erwartendes UV-Spektrum aufwies. Anhaltspunkte für das Auftreten von **5** konnten nicht gewonnen werden. Bei Raumtemperatur findet laut NMR-Analyse keine Umwandlung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{4}$ statt; die farblosen Adduktgemische ergeben allerdings beim Erhitzen in Benzol gelbe Lösungen, möglicherweise eine Folge einer teilweisen Rückspaltung in Dien und TCNE.

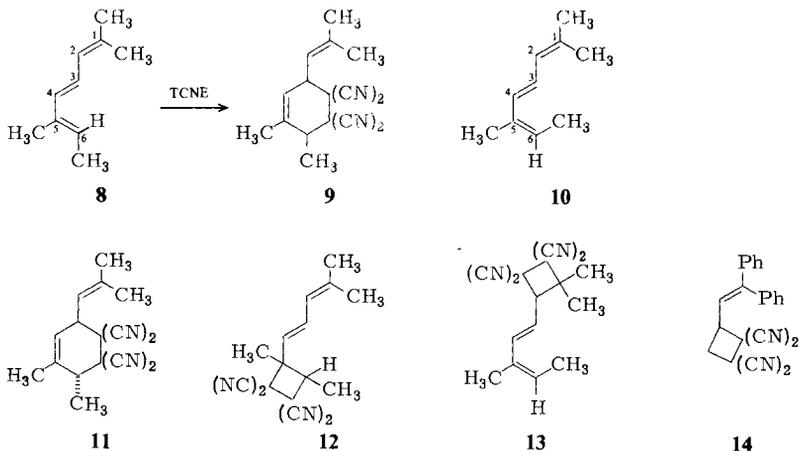
Für die Reaktion von 1,1-Diphenyl-1,3-butadien mit TCNE beschrieben *Eisch* und *Husk*²⁶ gleichfalls eine konkurrierende (4 + 2)- und (2 + 2)-Cycloaddition. Auch in diesem Fall erfolgt bei der (2 + 2)-Cycloaddition die Anlagerung des TCNE an der nicht substituierten Doppelbindung des Diensystems. Beim Umkristallisieren des **4** analogen (2 + 2)-Adduktes aus 1,1-Diphenyl-1,3-butadien und TCNE in Benzol trat wie bei **4** gelbe Färbung auf.

Hexamethylradialen reagiert nach *Hopff* und *Kormany*²⁷ mit einer Reihe von Dienophilen, darunter auch TCNE, unabhängig vom Molverhältnis der Edukte sofort zum symmetrischen Bisaddukt **7**, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden konnte²⁸.



Wir erhielten beim Vereinigen äquimolarer Mengen Hexamethylradialen und TCNE in quantitativer Ausbeute ein 1 : 1-Addukt, dem wir die Konstitution **6** zuschreiben. Ein sauberer isobestischer Punkt bei der UV-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion ($\lambda = 282$ nm, CH_2Cl_2) beweist den glatten Reaktionsablauf. Die Umsetzung von **6** mit einem weiteren Moläquivalent TCNE lieferte das Bisaddukt **7** (isobestischer Punkt bei 295 nm, CH_2Cl_2). Die spektroskopischen und physikalischen Daten sprechen für das Vorliegen von **6** bzw. stimmen mit denen von **7** überein²⁷.

Bei Alloocimen B (**8**) und Alloocimen A (**10**) handelt es sich bezüglich der Position 6 um stereoisomere 1,3,5-Hexatrien-Derivate; sie enthalten das Strukturelement des 1,1-Dimethylbutadiens, des 2-Methylbutadiens sowie des *trans*- bzw. *cis*-1-Methylbutadiens.



Eindeutig verlief die Reaktion von **8** mit TCNE. Die Dienophilanlagerung erfolgte erwartungsgemäß in den Positionen 3 und 6 des Triens, wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegte (s. experimenteller Teil); alle alternativen (4 + 2)-Cycloaddukte konnten ausgeschlossen werden.

Die Umsetzung von **10** mit TCNE verlief nur scheinbar einfach. Bei präparativen Ansätzen erhielt man nach längeren Reaktionszeiten bei 20°C ein Gemisch aus $> 90\%$ **11** und $< 10\%$ **9**.

Durch fraktionierende Kristallisation konnte **11** analysenrein abgetrennt und konstitutionell gesichert werden; **11** weist im UV-Spektrum nur Endabsorption auf. In **10** scheint somit bevorzugt das reaktivere 3,5-Dien cycloaddiert zu haben. Da Alloocimen A mit etwa 5% des Isomeren B verunreinigt war, scheint nur zu sehr geringem Teil eine Umwandlung der Triene stattgefunden zu haben, welche in der Literatur für die Reaktion mit Maleinsäureanhydrid beschrieben wird²⁹⁾.

Daß die Reaktion von **10** mit TCNE komplexer verläuft, zeigte sich bei den kinetischen Messungen. Während **9** und **11** im UV-Bereich nur Endabsorption aufweisen, verblieb bei den kinetischen Messungen stets ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 256 nm mit einer extrapolierten Molextinktion von > 13700 . Diese UV-Absorption verschwand in einer Reaktion 1. Ordnung mit $k \approx 1.6 \cdot 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$. Wir nehmen an, daß sich neben **9** und **11** (2 + 2)-Cycloaddukte, z. B. **12** oder **13**, bilden. 1,1-Dimethylbutadien besitzt mit $\epsilon_{\text{max}} \approx 23000$ bei 234 nm zwar ein kürzerwelliges Absorptionsmaximum. Die bathochrome Verschiebung um 22 nm läuft der gleichfalls bathochromen Verschiebung der Absorptionsbanden in den Systemen Styrol \rightarrow **4** ($\Delta = 18$ nm) und 1,1-Diphenylethylen \rightarrow **14** ($\Delta = 20$ nm)²⁶⁾ parallel.

Vereinigt man Alloocimen A und TCNE in CH_2Cl_2 bei 20°C und zieht unmittelbar darauf das Solvens i. Vak. ab, so zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur etwa 46% des (4 + 2)-Adduktes **11**, dane-

ben Signale, die sich zum Teil der Verbindung **12** zuordnen lassen (s. experimenteller Teil). Nach sechstägigem Stehenlassen bei 20 °C enthält die Meßlösung bereits 75% **11**. Die noch nicht vollständig abgeschlossenen Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei der kinetisch kontrollierten Reaktion **11** und **12** etwa zu gleichen Teilen entstehen, daß sich jedoch **11**, das Produkt des thermodynamisch kontrollierten Reaktionsabschlusses, langsam aus **12** bildet. Über den Mechanismus dieser Umwandlung **11** → **12** kann noch keine Aussage gemacht werden.

Durchführung der kinetischen Messungen

Die Einzelheiten der kinetischen Messungen sind im experimentellen Teil beschrieben. Alle verwendeten Diene wurden gaschromatographisch in ihrer Reinheit kontrolliert und erwiesen sich meist als > 97prozentig (s. Tab. 6, experimenteller Teil). Durch Blindmessungen wurde sichergestellt, daß Diene und Dienophile in CH₂Cl₂- oder Dioxan-Lösungen während der Durchführung der kinetischen Messungen stabil waren. Alle Reinigungsoperationen der Diene sowie das Einwiegen der Edukte für die kinetischen Messungen erfolgten unter Reinststickstoff. In allen Fällen wurden mindestens Doppelmessungen für die k_2 -Werte durchgeführt, die im Regelfall nicht mehr als ± 2% voneinander abwichen.

Die so ermittelten k_2 -Werte sind in Tab. 2 und 4 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse

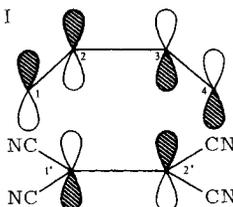
Die kinetischen Daten der Tab. 1 machen die hohe Reaktivität von Tetracyanethylen mit elektronenreichen Dienen deutlich. Sie fügen sich damit in den Rahmen der normalen Diels-Alder-Reaktion ein, bei der die Reaktivitätskontrolle im Grenzorbitalmodell^{30,31} (FMO-Modell) durch den Abstand HOMO(Dien) – LUMO(Dienophil) erfolgt. Gl. (1) gibt diesen dominanten Term der FMO-Wechselwirkungen wieder.

$$\Delta E = \frac{(C_{1HO}C_{1'LU}\beta_{11'} + C_{4HO}C_{2'LU}\beta_{42'})^2}{E_{HO(Dien)} - E_{LU(Dienophil)}} \quad (1)$$

$$\Delta E = \frac{C_{LU}^2\beta^2 (C_{1HO} + C_{4HO})^2}{E_{HO(Dien)} - E_{LU(Dienophil)}} \quad (2)$$

Im Zähler von Gl. (1) stehen die Eigenvektorkoeffizienten der reagierenden Atome des HOMO(Dien) und des LUMO(Dienophil) sowie die Resonanzintegrale $\beta_{11'}$ und $\beta_{42'}$. Unter der vereinfachenden Annahme eines symmetrischen Übergangszustandes (Schema I) kann man $\beta_{11'} = \beta_{42'}$ setzen. Bei der hier untersuchten Serie von Reaktionen des Tetracyanethylens mit substituierten Dienen bleiben die Beiträge von $C_{1'LU}$ und $C_{2'LU}$ des TCNE, welche aus Symmetriegründen gleich sind, ebenfalls konstant. Damit läßt sich Gl. (1) zu Gl. (2) umformen.

Schema I



Tab. 1. Kinetische Daten für die Umsetzungen substituierter Diene mit Tetracyanethylen (TCNE) bzw. Maleinsäureanhydrid (MA), 1. vertikale IP's der Diene und $1/(E_{\text{HO}} - E_{\text{LU}})$

Nr.	Dien	$\log k_2 + 6^{\text{a)}$		1. IP eV	$1/(E_{\text{HO}} - E_{\text{LU}})$ eV ⁻¹
		TCNE (20 °C)	MA (30 °C)		
1	Cyclopentadien	9.552	4.964 ^{c)}	8.58 ³²⁾	0.1754
2	Alloocimen B	9.422			
3	1,2-Di(<i>exo</i> -methyl)cyclohexan	8.058	3.878	8.92 ³³⁾	0.1656
4	<i>trans</i> -1-Methoxybutadien	7.935	2.925	8.21 ³⁴⁾	0.1876
5	<i>trans,trans</i> -1,4-Dimethoxybutadien	7.925	^{a)}	7.67	0.2087
6	Hexamethylradialen(→ Monoaddukt)	6.726			
7	Alloocimen A ^{b)}	6.538			
8	2-Methoxybutadien	6.471		8.62 ³⁴⁾	0.1742
9	<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadien	6.449		8.09 ^{34,35)}	0.1919
10	2,3-Dimethylbutadien	6.386	2.526	8.62 ^{34,35)}	0.1742
11	<i>cis</i> -1-Methoxybutadien	6.279		8.30 ³⁶⁾	0.1845
12	1,3-Cyclohexadien	6.137	2.120	8.25 ³²⁾	0.1862
13	<i>trans</i> -1-Phenylbutadien	5.814	2.049	8.16 ³⁴⁾	0.1894
14	2-Phenylbutadien	5.509	2.778	8.77 ³⁴⁾	0.1698
15	<i>trans</i> -1,3,5-Hexatrien	5.456		8.29 ³⁵⁾	0.1848
16	<i>trans</i> -1-Methylbutadien	5.243	2.356	8.61 ^{34,35)}	0.1745
17	Hexamethylradialen(→ Bisaddukt)	5.146			
18	2-Methylbutadien	4.882	2.187	8.89 ^{34,35)}	0.1664
19	<i>trans,trans</i> -1,4-Diphenylbutadien	4.867	0.471	8.09	0.1921
20	1,3-Cycloheptadien	3.636		8.31 ³³⁾	0.1842
21	1,1-Dimethylbutadien ^{b)}	3.262		8.45	0.1795
22	1,3-Butadien	3.228	1.832	9.03 ^{34,35)}	0.1626
23	<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadien	2.305		8.40	0.1812
24	<i>cis</i> -1,3,5-Hexatrien	1.952		8.32 ³⁵⁾	0.1838
25	<i>cis</i> -1-Phenylbutadien ^{b)}	1.502		8.38	0.1818
26	<i>cis</i> -1-Methylbutadien	0.583		8.81	0.1686

^{a)} k -Werte in [l/mol · s]. – ^{b)} Die k -Werte beziehen sich auf die (4 + 2)- und (2 + 2)-Cycloaddition. – ^{c)} Dieser Wert wurde Lit.¹⁷⁾ entnommen. – ^{d)} Wegen der großen Empfindlichkeit des Diens⁷⁵⁾ konnte nur ein Näherungswert erhalten werden: $\log k_2 + 6 \approx 2.7$.

Im Rahmen des FMO-Modells bestimmen jetzt noch die Abstände von HOMO(Dien) und LUMO(TCNE) sowie die Eigenvektorkoeffizienten $C_{1\text{HO}}$ und $C_{4\text{HO}}$ des Diens die Reaktivitätsabstufung in der Serie der untersuchten Diene. In der einfachsten Anwendung des Modells nimmt man an, daß auch die Unterschiede in der Größe der Eigenvektorkoeffizienten $C_{1\text{HO}}$ und $C_{4\text{HO}}$ der Diene außer acht gelassen werden können. Die Stabilisierungsenergie ΔE ist somit nur noch eine Funktion des Orbitalenergieabstandes [Gl. (3)].

$$\Delta E = k \frac{1}{E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}}} \quad (3)$$

Gl. (3) läßt eine lineare Beziehung zwischen $\log k_2$ der Cycloaddition, die ein Maß für ΔE ist, und der inversen HOMO-LUMO-Differenz erwarten. Die HOMO-Energien der Diene sind unter Annahme der Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem mit den 1. vertikalen Ionisationspotentialen, die aus den PE-Spektren erhältlich sind (Tab. 1), identisch. Hierin steckt implizit die Annahme, daß die IP's der meist in transoider Geometrie vorliegenden Diene auch für die reaktive cisoide Form gültig sind. Für die LUMO-Energie

des TCNE haben wir den ebenfalls von *Houk* und *Munchhausen*³⁷⁾ in einer theoretischen Studie zur Reaktivität von Cyanethylenen gegenüber Cyclopentadien¹⁷⁾ benutzten Wert von -2.88 eV ³⁸⁾ eingesetzt. Die $\log k_2$ -Werte sind in Abb. 1 gegen $1/(E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}})$ aufgetragen. Betrachtet man die Gesamtzahl der Punkte, so erscheint das obige Postulat einer linearen Beziehung eigentlich nicht erfüllt. Optimistisch läßt sich eine qualitative Korrelation feststellen.

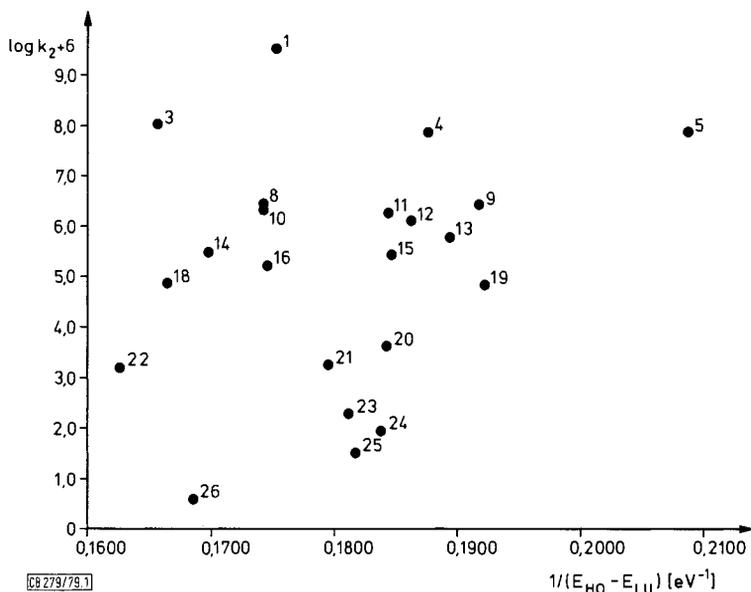


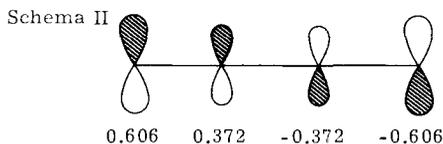
Abb. 1. Darstellung von $\log k_2$ der Cycloadditionen von TCNE mit substituierten Dienen gegen $1/(E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}})$

Wie läßt sich das Versagen der FMO-Theorie deuten, wo doch andere Beispiele von Cycloadditionen zeigen, daß die Voraussagen des FMO-Modells gut erfüllt werden^{37,39)}?

Gl. (3) führt alle Unterschiede in der Reaktivität auf unterschiedliche HOMO-LUMO-Abstände zurück. Wie oben ausgeführt, bedeutet dies bereits eine Vereinfachung des FMO-Modells. Korrekterweise müßte man berücksichtigen, daß die Eigenvektorkoeffizienten des HOMO(Dien) eine Funktion der Substituenten sind. Weiterhin ist auch die Gleichsetzung von $\beta_{11'}$ und $\beta_{42'}$ eine Vereinfachung. Dies setzt einen vollständig symmetrischen Übergangszustand mit prozentual gleich weit fortgeschrittener Bindungsbildung nach Art von Schema I voraus. A priori ist dies aber auch bei einer konzertierten Cycloaddition nicht zu erwarten. Fehlende Symmetrie der Reaktionspartner sollte auch die Struktur des Mehrzentrenübergangszustandes der Cycloaddition beeinflussen. Selbst wenn man die hier angeführten Faktoren mit berücksichtigen könnte, gibt es mehrere Gründe, weswegen die Korrelation im Falle der hier diskutierten Diene trotzdem nicht sehr gut sein sollte. Diese Faktoren sollen im Folgenden einzeln diskutiert werden.

Reaktivitätsunterschiede 1- und 2-substituierter Diene

Tab. 2 vergleicht die Reaktivitätsunterschiede gleichartig in 1- und 2-Stellung substituierter Diene gegenüber TCNE. Qualitativ läßt sich die Reaktivitätsabstufung im FMO-Modell verstehen. Die Verschiebung der HOMO-Energie des Diens durch einen Substituenten ist proportional dem Quadrat des Eigenvektorkoeffizienten am Ort der Substitution. Das HOMO-Butadien hat die in Schema II gezeigte Struktur.

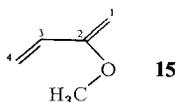


Man erwartet also eine stärkere Beeinflussung durch einen Substituenten in 1-Stellung des Diens. Dies ist, wie Tab. 1 und Tab. 2 deutlich machen, auch der Fall. Somit sagt Gl. (3) für 1-substituierte Diene im Vergleich mit den entsprechenden 2-substituierten Molekülen generell eine höhere Reaktivität voraus. Der Reaktivitätsunterschied ist aber quantitativ aus dem Unterschied ΔIP der HOMO-Energien nicht vorhersagbar. Unberücksichtigt bleibt, daß die Substitution auch das Gleichgewicht *s-cis* \rightleftharpoons *s-trans*-Dien beeinflusst. Liegen aber die Dienpaare nicht zum gleichen Anteil in der *s-cis*-Form vor, wirkt sich dies zusätzlich auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Tab. 2. Unterschiede in den RG-Konstanten von 1- und 2-substituierten Butadienen bei der Reaktion mit TCNE (20°C, CH₂Cl₂) und Unterschiede in den HOMO-Energien

		$\Delta \log k_2$	ΔIP (eV)			$\Delta \log k_2$	ΔIP (eV)
		0.305	-0.61			1.464	-0.41
		0.361	-0.28			0.063	-0.53

Der besonders große Reaktivitätsunterschied zwischen 1- und 2-Methoxybutadien läßt sich zusätzlich durch eine Stabilisierung der *transoiden* Konformation der 2-Methoxyverbindung erklären. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen³⁶⁾ legen nahe, daß Konformation **15** aufgrund einer through-space-Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und C-4 stabilisiert ist. Diese Wechselwirkung ist in der *cisoiden* Form nicht möglich, wodurch ihr Anteil im Gemisch verkleinert und eine verringerte Additions geschwindigkeit beobachtet werden sollte.



Während die Einbeziehung weiterer die Reaktivität beeinflussender Größen im allgemeinen zu einem befriedigenden Bild führte, versagen bislang alle Deutungsversuche für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von *trans,trans*-1,4-Dimethoxybutadien. Aufgrund seiner HOMO-Energie sollte es das absolut schnellste Dien sein; statt dessen reagiert es noch langsamer als *trans*-1-Methoxybutadien. Ein zweiter gleichartiger elektronenliefernder Substituent in 4-Stellung des Diens sollte dessen Aktivität erhöhen, da er den ($\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$)-Abstand weiter verkürzt. Dies findet man auch für das Dienpaar 1-Methyl- und *trans,trans*-2,4-Hexadien. Auch läßt sich für die geringere Reaktivität von *trans,trans*-1,4-Diphenylbutadien gegenüber 1-Phenylbutadien als Grund eine größere Delokalisation des HOMO-Dien, und damit die Reaktivität vermindernde kleine Eigenvektorkoeffizienten an den reagierenden Atomen anführen. Im Falle von *trans,trans*-1,4-Dimethoxybutadien müßte man entweder eine ähnliche Erklärung suchen oder aber nach bislang nicht beachteten Ursachen forschen. Man sollte auch prinzipiell einen Wechsel im Mechanismus in Betracht ziehen.

Cisoid fixierte Diene

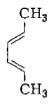
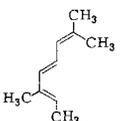
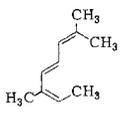
Die Ursache für die hohe Reaktivität von Cyclopentadien konnten wir kürzlich auf die cisoid fixierte Struktur und den kurzen 1,4-Abstand zurückführen⁴⁰. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten *Scharf* und Mitarbb.⁴¹. Es wurde gezeigt, daß unter sonst konstanten Bedingungen eine lineare Beziehung zwischen 1,4-Abstand im Dien und $\log k_2$ zu erwarten ist. Experimentell wird dies auch beobachtet. 1,3-Cyclohexadien und 1,3-Cycloheptadien zeigen aufgrund dieses Effektes eine gegenüber Cyclopentadien verringerte Reaktivität. Würde die Reaktivität allein vom Abstand der dominanten Grenzorbinalewechselwirkung bestimmt, sollten 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cycloheptadien und sogar 1,3-Cyclooctadien rascher als Cyclopentadien reagieren. Experimentell beobachtet man dagegen mit zunehmender Ringgröße eine Abnahme der Reaktivität. Cyclooctadien reagiert so langsam, daß eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit unmöglich war. Neben dem 1,4-Abstand sollten sich in der Reihe der cyclischen Diene mit zunehmender Ringgröße auch sterische Effekte bemerkbar machen. Bereits bei Cyclopentadien verringert die Methylenbrücke die Reaktionsgeschwindigkeit um ca. drei Zehnerpotenzen gegenüber einem nichtverbrückten Dien mit gleichem 1,4-Abstand⁴⁰. Infolge der Nichtplanarität der höhergliedrigen Ringe sollte dieser Effekt dort noch ausgeprägter sein.

Konformative Effekte offenkettiger Diene

Offenkettige Diene liegen bevorzugt in der *transoiden* Konformation vor. Bei Butadien beträgt der Anteil des zweiten Konformationsisomeren je nach Bestimmungsmethode 4 oder 7%^{42,43}. Eine ausführliche Diskussion der Problematik, ob es sich hierbei um die *cisoiden* oder eine *gauche*-Konformation handelt, wurde kürzlich gegeben⁴⁴. Für unsere Diskussion ist jedoch nur wichtig, daß die energiereichere Konformation mit der im Übergangszustand geforderten *cisoiden* Form entweder identisch oder ihr als *gauche*-Struktur im Energieinhalt doch ähnlich ist. Wir nehmen im folgenden an, daß das 2. Isomere die *s-cis*-Form ist. Für substituierte 1,3-Butadiene liegen keine quantitativen Angaben über Isomergleichgewichte vor. Nach *Eisler* und *Wasserman*⁴⁵ ist die

Aktivierungsenergie der Diels-Alder-Reaktion zum Teil durch den Energieaufwand bedingt, der zur Umwandlung *transoid*/*cisoid* erforderlich ist. Damit wird deutlich, daß alle Substituenten, welche den Anteil des *cisoiden* Konformeren im Gleichgewicht erhöhen, auch die Reaktionsgeschwindigkeit heraufsetzen. Aufgrund unterschiedlicher Isomerenverhältnisse, bedingt durch verschiedenen Energieinhalt von *s-cis*- und *s-trans*-Form, ist eine nichtsystematische Beeinflussung der Korrelation von $\log k_2$ mit dem Inversen der HOMO-LUMO-Separation zu erwarten. Sofern man quantitative Werte für das Gleichgewicht *cisoid*/*transoid* hätte, ließe sich eine Korrektur anbringen. Zur Zeit sind derartige Daten nicht vorhanden.

Tab. 3. Unterschiede in den $\log k_2$ -Werten von *cis*- und *trans*-substituierten Dienen bei der Reaktion mit TCNE (20 °C, CH₂Cl₂)

Nr.	1-subst. Dien		$\Delta \log k_2$ ($\log k_{2,trans} - \log k_{2,cis}$)
	<i>trans</i> -Form	<i>cis</i> -Form	
1 ^{a)}			4.677
2			4.660
3			4.144
4			3.504
5 ^{a)}			3.221
6			1.656

^{a)} Der $\log k_2$ -Wert des *cis*-Isomeren bezieht sich nur auf die Sechsringaddukt-Bildung.

Qualitativ lassen sich jedoch einige Gesichtspunkte herausarbeiten. Tab. 3 führt die Unterschiede in den $\log k_2$ -Werten von *cis*- und *trans*-1-substituierten Dienen bei der Reaktion mit TCNE auf. Die Reaktivitätsunterschiede lassen sich nicht mit dem FMO-Modell erfassen, zumindest nicht, wenn man für den Übergangszustand die Ionisationspotentiale des Grundzustandes der Diene zugrunde legt. Diese leiten sich von der

ebenen transoiden Konformation ab, während man im Übergangszustand eine cisoide Dienanordnung hat. Solange die cisoide Form planar sein kann, dürften in den IP's der *s-trans*- und der *s-cis*-Form keine großen Unterschiede auftreten. *trans*-1-Substituierte Butadiene können vermutlich eine weitgehend planare cisoide Konformation einnehmen, für *cis*-1-substituierte Diene dürfte dies jedoch kaum zutreffen. Vielmehr dürfte eine *s-cis-gauche*-Konformation für die Cycloaddition verantwortlich sein. In dieser Konformation ist die Doppelbindungswechselwirkung teilweise aufgehoben, so daß auch die HOMO-Energie verändert sein sollte. Qualitativ erwartet man eine Absenkung des HOMO, was automatisch auch eine Erniedrigung der Reaktivität zur Folge haben sollte. Für die *cis*-substituierten Verbindungen liegt der Übergangszustand ca. 6 kcal/mol höher als für die entsprechenden *trans*-Verbindungen. Allerdings nimmt dieser Wert ab, wenn man zu Hexatrien, Alloocimen und 1-Methoxybutadien übergeht. Dies könnte andeuten, daß in diesen Fällen die cisoide oder *cis-gauche*-Form energetisch wieder günstiger wird. Für *cis*-1-Methoxybutadien könnte eine Begünstigung der cisoiden Konformation durch eine bindende Wechselwirkung von C-4 und dem Sauerstoffatom der Methoxygruppe für die kleinere Differenz in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *trans*-1- und *cis*-1-Verbindung verantwortlich sein³⁶⁾.

Räumlich anspruchsvolle Substituenten in 2-Stellung des Diens sollten das Gleichgewicht zugunsten der cisoiden Konformation verschieben. Dies muß einen reaktivitätssteigernden Effekt haben. Nach Untersuchungen von *Craig*, *Shipman* und *Fowler*²³⁾ scheint dieser Effekt am stärksten beim 2-Neopentyl-1,3-butadien zu sein. Leider liegen keine quantitativen Daten über die Änderung des Verhältnisses *s-cis*- zu *s-trans*-Butadien als Funktion oder Größe eines Substituenten in 2-Stellung vor. Qualitativ konnten *Bartlett* und Mitarbb.⁴⁶⁾ feststellen, daß das Ausmaß der (2 + 2)-Cycloaddition von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen an 2-substituierte Diene mit zunehmender Größe des Substituenten abnimmt. Auch dies wurde als Evidenz eines höheren cisoiden Anteils im Gemisch interpretiert.

Zusammenfassend darf man wohl feststellen, daß die Reaktivität von Dienen bei Diels-Alder-Reaktionen durch das Zusammenwirken einer Reihe von Faktoren bestimmt wird. Diese sind im vorliegenden Fall von solcher Größenordnung, daß sie die FMO-Theorie als zugrunde liegendes Reaktivitätsmodell verdecken können. Nur wenn alle anderen Einflüsse konstant gehalten werden, sollte man die von Gl. (3) geforderte lineare Beziehung zwischen $\log k_2$ und $1/(E_{\text{HO}} - E_{\text{LU}})$ beobachten.

Variation des Dienophils

Bislang haben wir uns in der Diskussion auf TCNE als Dienophil beschränkt. Tab. 1 führt auch Daten für Maleinsäureanhydrid (MA) auf; in Abb. 2 werden die $\log k_2$ -Werte der Umsetzungen von MA gegen die der Reaktion von TCNE mit den gleichen Dienen aufgetragen. Man beobachtet weitgehende Parallelität in der Reaktivität, wobei die Umsetzungen mit MA weniger empfindlich auf eine Änderung des Substituenten im Dien reagieren. Eine Deutung findet dies im größeren HOMO-LUMO-Abstand für die Reaktionen mit MA, da dieses eine geringere Elektronenaffinität besitzt. Eine Änderung dieses Abstandes wirkt sich natürlich bei MA weniger aus, als wenn dieser wie bei TCNE von vorneherein viel kleiner ist. Derartiges Selektivitätsverhalten wurde auch an anderer Stelle diskutiert⁴⁷⁾.

Tab. 4 vergleicht weiterhin die Reaktion phenylsubstituierter Diene mit drei verschiedenen Dienophilen. Dicyanmaleinimid erweist sich am reaktivsten, ihm folgt Tetracyanethylen vor Maleinsäureanhydrid. Die geringe Reaktivität von MA erklärt sich im FMO-Modell durch seine hohe LUMO-Energie, wenn man hierfür die Elektronenaffinität als Maß nimmt ($E_a(\text{MA}) = -1.65 \text{ eV}^{48)}$). Aufgrund der einfachen Form des FMO-Modells [Gl. (3)] sollte Dicyanmaleinimid ($E_a = -2.52 \text{ eV}^{49}$) langsamer als TCNE ($E_a = -2.88 \text{ eV}^{38}$, -2.77 eV^{48}) reagieren. Möglicherweise muß jedoch zur korrekten Wiedergabe der Reaktivitätsabstufung in diesem Fall Gl. (2) verwendet werden.

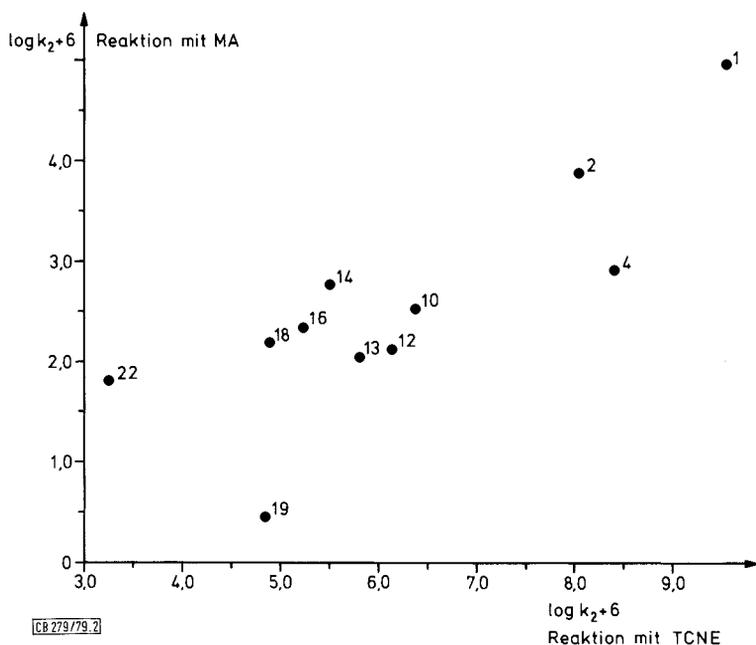


Abb. 2. Geschwindigkeitsvergleich der (4 + 2)-Cycloadditionen verschiedener Diene mit TCNE bzw. MA (siehe auch Tab. 1)

Tab. 4. RG-Konstanten der Umsetzung phenylsubstituierter Diene mit TCNE, Dicyanmaleinimid (DCMI) und Maleinsäureanhydrid (MA) in Methylenchlorid und Dioxan

Dien	$10^6 \cdot k_2$ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit TCNE bei 20°C		$10^6 \cdot k_2$ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit DCMI bei 20°C		$10^6 \cdot k_2$ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mit MA bei 30°C
	CH_2Cl_2	Dioxan	CH_2Cl_2	Dioxan	Dioxan
<i>trans</i> -1-Phenylbutadien	652000	66800 ^{a)}	2290000	201000 ^{a)}	112
2-Phenylbutadien	323000	33700 ^{a)}	3530000	980000 ^{a)}	600
<i>trans,trans</i> -1,4-Diphenylbutadien	73700	8400 ^{a)}	45500	3200 ^{a)}	2.96
Butadien	1690	524	—	13000	68.3

^{a)} Dieser Wert wurde Lit.²⁾ entnommen.

Lösungsmittelabhängigkeit

Diels-Alder-Additionen zeigen generell nur eine geringe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Polarität des Lösungsmittels⁹⁾. Für phenylsubstituierte Butadiene zeigt Tab. 4 den Unterschied der k_2 -Werte in Methylenchlorid bzw. Dioxan. Die Reaktionen laufen im polaren Methylenchlorid rascher. Im allgemeinen wird dies mit einer partiellen Ladungstrennung im Übergangszustand interpretiert. Eine solche partielle Ladungstrennung ist auch mit dem Mehrzentrencharakter im Einklang. Der Lösungsmittelinfluß läßt sich jedoch auch mit einer Beeinflussung der Orbitalenergie durch Solvation deuten⁵⁰⁾. Im Rahmen erweiterter Modelle^{51–53)} bedingt zunehmende Solvenspolarität speziell eine Stabilisierung von charge-transfer-Konfigurationen. Diese reichen in ihrem Energieinhalt dann näher an die Energie der Grundzustandskonfiguration. Die somit erhöhte Konfigurationswechselwirkung führt zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes, d. h. zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Konkurrenz von (4 + 2)- und (2 + 2)-Cycloadditionen

1,1-Dimethylbutadien, *cis*-1-Phenylbutadien, 1,1-Diphenylbutadien und Alloocimen A ergeben bei der kinetisch kontrollierten Reaktion mit TCNE ein Gemisch aus Vierring- und Sechsringsprodukt. Dies wirft die Frage nach dem Mehrzentrencharakter der Bildung des (4 + 2)-Produktes auf. Bisherige Untersuchungen legen nahe, daß (2 + 2)-Cycloadditionen im allgemeinen über eine biradikalische⁵⁴⁾ oder dipolare^{54,55)} Zwischenstufe verlaufen. Im Falle der hier beobachteten Reaktionsprodukte aus elektronenreichen Dienen mit elektronenarmem Dienophil dürfte eine dipolare Zwischenstufe plausibler sein.

A priori ist nun nicht auszuschließen, daß auch der Sechsringsbildung die gleiche Zwischenstufe vorgelagert ist. Von ihr aus könnten sowohl (4 + 2)- als auch (2 + 2)-Addukt gebildet werden. In den obigen Beispielen handelt es sich um *cis*-substituierte Diene, für welche das Erreichen einer planaren cisoiden Geometrie aufgrund von Molekülmodellen nicht möglich ist. Somit muß das Dienophil entweder an der transoiden oder einer *gauche*-Konformation angreifen. Die Möglichkeit der gleichzeitigen Bildung zweier neuer Bindungen ist damit eingeschränkt. Es bildet sich zunächst eine Bindung, und zwar legt die beobachtete Regioselektivität der Vierringbildung die Bildung der dipolaren Zwischenstufe nahe, in der das Dien eine positive Ladung am besten stabilisieren kann. Das Beispiel von Alloocimen A deutet an, daß die Zwischenstufe sowohl 6- als auch 4-Ringprodukt geben kann. Diese Ergebnisse besagen allerdings nicht, daß das gesamte Diels-Alder-Produkt auf dem Wege einer Zweistufenreaktion gebildet wird. Auch weist nichts darauf hin, daß bei den anderen untersuchten Dienen eine Zwischenstufe beteiligt ist. Vielmehr wird nahegelegt, daß in Fällen, in denen das Dien keine oder nur sehr schwer eine cisoiden Konformation eingehen kann, die an sich ungünstigere Bildung des (2 + 2)-Adduktes vergleichbare Aktivierungsenergie erfordert. Dagegen dürfte für die anderen Diene gelten, daß die konzertierte 6-Ringbildung aus einer cisoiden Konformation energetisch günstiger ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft sei für stets großzügig gewährte Unterstützung herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Modell 157, 125 und 325 der Firma Perkin-Elmer sowie Modell III der Firma Leitz. – UV-Spektren: Modell RPQ 20 C und PMQ II der Firma Zeiss sowie Modell 14 der Firma Cary. Alle angegebenen Molextinktionen sind mindestens mit zwei unabhängigen Einwaagen bestimmt und stimmen besser als $\pm 3\%$ überein. – ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: Modell A 60, T 60 und XL 100 der Firma Varian MAT sowie WH 90 der Firma Bruker Physik AG. Alle δ -Werte sind auf TMS als inneren Standard bezogen. – Massenspektren: Modell CH 5 der Firma Varian MAT. – Molmassen: Dampfdruckosmometer der Firma Mechrolab. – Gaschromatographie: Fraktometer 116 der Firma Perkin-Elmer sowie Aerograph 202-1 und Autoprep A 700 der Firma Wilkens Instrument and Research. – Bei Arbeiten unter Luftausschluß wurde nachgereinigter Stickstoff durch Überleiten über BTS-Katalysator (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen) von Restsauerstoff befreit und gründlich getrocknet.

B. Reinigung von Lösungsmitteln und Edukten

1. Lösungsmittel

Dioxan, Benzol, Toluol, Diethylether, Cyclohexan, Methanol, Dimethylsulfoxid und Methylchlorid wurden nach den üblichen Verfahren der Literatur gereinigt und weisen die korrekten Siedepunkte auf. Das für kinetische Messungen verwendete CH_2Cl_2 war laut GC 3 (Tab. 5) rein; die optische Durchlässigkeit bei 2 cm Schichtdicke gegen dest. Wasser als Referenz betrug 100% (260 nm), 95% (250 nm) und 50% (240 nm).

2. Dienophile

Tetracyanethylen (TCNE), nach Lit.⁵⁶⁾ gewonnen, wurde 4- bis 6mal bei 70–90°C/ 10^{-4} – 10^{-3} Torr (zuerst durch eine Schicht gekörnte Aktivkohle) sublimiert und zeigte Schmp. 197–198°C (Zers.) sowie UV(CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 277$ (12800), 266 nm (14300); UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 350$ (1420), 259 nm (12800). Das so gereinigte TCNE wurde unter N_2 im Dunkeln aufbewahrt; Lösungen in CH_2Cl_2 und Dioxan waren stabil.

Dicyanmaleinimid (DCMI): Darstellung durch partielle Hydrolyse aus TCNE mit Fluorsulfonsäure⁵⁷⁾, Schmp. 176.5–177.5°C. – UV(CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 262$ (9600 s), 252 nm (14300); UV(Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 320$ (1150), 246 nm (12800).

Maleinsäureanhydrid wurde mehrfach bei 65–70°C/11 Torr sublimiert und im Schlenk-Kolben unter N_2 aufbewahrt, Schmp. 53°C.

3. Diene

Die Reinheit aller verwendeten Diene wurde meist gaschromatographisch überprüft. Tab. 5 gibt die gaschromatographischen Bedingungen wieder, in Tab. 6 ist die Reinheit der für kinetische Messungen eingesetzten Diene zusammengestellt. Über experimentelle Details informiert Lit¹⁾.

Butadien wurde aus einer Stahlflasche bei –70°C in eine Falle eingekühlt und von dort langsam in das verwendete Lösungsmittel eingeleitet. Man stellte ungefähr gesättigte Lösungen her und verdünnte entsprechend für die kinetischen Messungen. Die Konzentrationsbestimmung geschah durch Reaktion mit überschüssigem TCNE bzw. DCMI und UV-spektroskopische Konzentrationsbestimmung.

trans-1-Methyl-1,3-butadien (EGA-Chemie) ist laut GC 7 (Tab. 5) ein *trans,cis*-Gemisch (70:28), es enthielt 2% Verunreinigung. Nach Lit.⁵⁸⁾ wurde mit Iod der *trans*-Anteil auf 80:18

erhöht; die Verunreinigung ließ sich nicht entfernen. Das so erhaltene Gemisch wurde entsprechend dem *trans*-Gehalt für präparative und kinetische Untersuchungen verwendet; das *cis*-Isomere ist wesentlich reaktionsträger.

cis-1-Methyl-1,3-butadien: In Anlehnung an Lit.⁵⁸⁾ ließ man unter N₂ zu 122.5 g geschmolzenem Maleinsäureanhydrid und 1.5 g Picrinsäure bei 55–60°C Badtemp. unter Rühren 143 g 1-Methylbutadien (*trans*: *cis* = 70:28) in 1.5 h zutropfen und rührte anschließend noch 2.5 h. Nach 10 h bei 20°C wurde unumgesetztes Dien i. Vak. in eine auf –70°C gekühlte Falle kondensiert (44 g), erneut 2 h mit 20 g Maleinsäureanhydrid auf 55–60°C erwärmt und wiederum in eine Falle kondensiert (42 g). Man rührte anschließend 24 h bei 20°C mit 1.80 g TCNE (heterogenes rotes Gemisch) und destillierte *cis*-1-Methyl-1,3-butadien (GC 7, Tab. 5: 98%, frei von *trans*-Isomerem) bei 43°C/720 Torr (35.8 g). – UV(n-Heptan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 277 \text{ nm}$ (22000). – NMR (in Substanz): $\delta = 1.71$ (dd, 3H), 4.9 bis 7.0 (m, 5H).

2-Methyl-1,3-butadien (EGA-Chemie): Nach fraktionierender Destillation unter Reinststickstoff Sdp. 34°C/720 Torr (GC 7, Tab. 5: 99%). – UV(n-Heptan): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 223.5 \text{ nm}$ (23200).

Tab. 5. Trennbedingungen für analytisch-gaschromatographische Trennprobleme

Arbeits- bedingung (GC-Nr.)	Säule	Säulen- temperatur (°C)
1	6 m, 20% Squalan auf Kieselgur	28
2	6 m, 20% Ethylenglycol-bis- β -cyanethylether auf Kieselgur	28
3	6 m, 20% Siliconfett auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	40
4	6 m, 20% Siliconfett auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	68
5	3 m, 20% Dinonylphthalat auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	40
6	3 m, 20% Dinonylphthalat auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	65
7	3 m, 25% AgNO ₃ + 15% Tetraethylenglycol auf Chromo- sorb R, 50/60 mesh, He als Trägergas	25
8	3 m, 20% Polyethylenglycol 4000 auf Chromosorb G/HMDS, 60/80 mesh	50–53
9	3 m, 20% Polyethylenglycol 4000 auf Chromosorb G/HMDS, 60/80 mesh	60–65
10	3 m, 20% Polyethylenglycol 4000 auf Chromosorb G/HMDS, 60/80 mesh	97–100
11	3 m, 20% Polyethylenglycol 4000 auf Chromosorb G/HMDS, 60/80 mesh	128–130
12	3 m, 20% Polyethylenglycol 4000 auf Chromosorb G/HMDS, 60/80 mesh	150
13	2 m, 20% Apiezon L auf Chromosorb W/HMDS, 60/80 mesh	68–70
14	2 m, 20% Apiezon L auf Chromosorb W/HMDS, 60/80 mesh	125
15	2 m, 20% Apiezon L auf Chromosorb W/HMDS, 60/80 mesh	150
16	3 m, 20% Flexol auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	30
17	3 m, 20% Flexol auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	53
18	3 m, 20% Flexol auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	67–70
19	3 m, 20% Flexol auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	150
20	6 m, 20% Apiezon L auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh	70

Tab. 6. Reinheit der für kinetische Messungen eingesetzten Diene

Dien	Reinheit (%)	Dien	Reinheit (%)
<i>trans</i> - + <i>cis</i> -1-Methylbutadien	98	1,3-Cyclooctadien	99
<i>cis</i> -1-Methylbutadien	98	<i>trans</i> - + <i>cis</i> -1,3,5-Hexatrien	99
2-Methylbutadien	99	<i>cis</i> -1,3,5-Hexatrien	99
1,1-Dimethylbutadien	99	Alloocimen B	94 (+ 4% A)
2,3-Dimethylbutadien	100	Alloocimen A	94 (+ 5% B)
<i>trans,trans</i> -2,4-Hexadien	97 (+ 3% <i>cis,trans</i>)	<i>trans</i> -1-Methoxybutadien	97
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadien	100	<i>cis</i> -1-Methoxybutadien	90
1,2-Di(<i>exo</i> -methylene)cyclohexan	90	2-Methoxybutadien	94
Hexamethylradialen	100	<i>trans</i> -1-Phenylbutadien	99
Cyclopentadien	100	<i>cis</i> -1-Phenylbutadien	85 (+ 3% <i>trans</i>)
1,3-Cyclohexadien	91	2-Phenylbutadien	92
1,3-Cycloheptadien	100	<i>trans,trans</i> -1,4-Diphenylbutadien	100

1,1-Dimethyl-1,3-butadien (BASF Aktiengesellschaft) enthielt noch 26% einer Verunreinigung, wahrscheinlich das isomere 1,3-Dimethyl-1,3-butadien. Zu 11.6 g eisgekühltem Isomerenmischung gab man unter Rühren und N₂ innerhalb von 5 h 5.0 g fein gepulvertes TCNE in Portionen, jeweils wenn die weinrote Farbe verschwunden war. Anschließend wurde das Dien i. Vak. in eine auf -70 °C gekühlte Falle umkondensiert. Nach Trocknung über MgSO₄: Sdp. 75 °C/720 Torr (4.1 g, GC 8, Tab. 5: 99%). – UV(Cyclohexan): λ_{max}(ε) = 234 nm (22500).

2,3-Dimethyl-1,3-butadien, nach Lit.⁵⁹⁾ gewonnen, zeigte nach fraktionierender Destillation Sdp. 67 °C/720 Torr (GC 9, Tab. 5: 100%). – UV(Dioxan): λ_{max}(ε) = 229 nm (20200).

trans,trans-2,4-Hexadien (Fluka) enthielt laut GC 9, Tab. 5, 97% des *trans,trans*- und 3% des *cis,trans*-Isomeren; letzteres stört wegen der beträchtlich geringeren Reaktivität bei präparativen und kinetischen Untersuchungen nicht und wurde daher nicht abgetrennt.

cis,trans-2,4-Hexadien (Fluka) wurde von 0.6% des *trans,trans*-Isomeren (GC 9, Tab. 5) befreit: Die Suspension von 115 mg gepulvertem TCNE, etwas Hydrochinon und 2.47 g des Hexadiens wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt und über Nacht aufbewahrt. Die ursprünglich intensiv violette Lösung war nun blaßrot. Man kondensierte das Dien i. Vak. in eine auf -70 °C gekühlte Vorlage und erhielt nach Trocknung über Na₂SO₄ und Destillation bei 37 °C/140 Torr 1.01 g reines *cis,trans*-Dien (GC 9, Tab. 5: 100%).

1,2-Di(*exo*-methylene)cyclohexan nach Lit.⁶⁰⁾ enthielt nach fraktionierender Destillation bei 62 °C/95 Torr noch mehrere Verunreinigungen (GC 10, Tab. 5: 90%). – UV(Dioxan): λ_{max}(ε) = 221 nm (6500).

Hexamethylradialen nach Lit.⁶¹⁾, war nach mehrfacher Sublimation mit Schmp. 132.5 – 135 °C analysenrein. – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 265 nm (5700 s).



Da sich die Substanz bei Lagerung langsam zersetzt, wurden für kinetische Messungen nur frisch sublimierte Chargen verwendet.

1,3-Cyclopentadien durch Thermolyse des Dimeren, mehrfach fraktioniert: Sdp. 41 °C/720 Torr (GC: 100%).

1,3-Cyclohexadien nach Lit.⁶²), enthielt 91% 1,3-Cyclohexadien, 8% Benzol und 1% Cyclohexen (GC 8, Tab. 5). – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 260 \text{ nm}$ (4640).

1,3-Cycloheptadien nach Lit.⁶³), war nach Feinfraktionierung unter N₂ etwa 98proz. (GC 10, Tab. 5) und wurde durch präparative GC (6 m Polyethylenglycol 4000 auf Chromosorb P/HMDS, 60/80 mesh, Säulentemp. 90°C, Injektortemp. 175°C, Einspritzmenge 0.5 ml) rein gewonnen: Sdp. 120°C/720 Torr. – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 249 \text{ nm}$ (7700).

1,3-Cyclooctadien (EGA-Chemie) mit Sdp. 28°C/11 Torr war 99proz. (GC 11, 14, Tab. 5). Keine der Verunreinigungen reagierte nach fünftägigem Rühren mit gepulvertem TCNE.

trans-1,3,5-Hexatrien, nach Lit.^{64–67}) gewonnen und durch fraktionierende Destillation (Sdp. 80–81°C/720 Torr) gereinigt, enthielt 98% Hexatrien-Isomerenmischung (GC 9, Tab. 5: 69% *trans*-, 29.3% *cis*-Isomeres und 1.3% Ether sowie andere Verunreinigungen). Dieses Gemisch wurde für präparative und kinetische Untersuchungen verwendet, da der weniger reaktive *cis*-Anteil nicht störte. Unter Berücksichtigung der UV-Daten für das reine *cis*-Isomere (s. u.) errechnet sich: UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 269.5$ (41500), 259.5 (51400), 250.5 nm (36400).

cis-1,3,5-Hexatrien erhielt man aus dem *trans,cis*-Gemisch: In Anlehnung an Lit.⁶⁶) gab man bei 0°C unter N₂ und Rühren zu 4.94 g Hexatrien (64.5% *trans*-, 32% *cis*-Isomeres, 3.5% Ether), stabilisiert mit Hydrochinon, 8.84 g Maleinsäureanhydrid in kleinen Portionen, die sich jeweils gelöst haben mußten. Nach 12 h bei 20°C war kein *trans*-Isomeres mehr nachweisbar (GC 9, Tab. 5); man kondensierte i. Vak. in eine auf –70°C gekühlte Falle und fraktionierte nach Trocknung über MgSO₄: Sdp. 82°C/720 Torr, 96–99proz. (Rest Ether). – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 269.5$ (28500), 259.5 (37500), 250.5 nm (28700).

Alloocimen A („*cis*-Alloocimen“) und *Alloocimen B* („*trans*-Alloocimen“) wurden dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. E. K. v. Gustorf zur Verfügung gestellt.

Alloocimen A: Sdp. 76°C/12 Torr, 94% + 5% des Isomeren B + 1% unbekannte Verunreinigungen (GC 11, Tab. 5). – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 292$ (31100), 281 (39500), 272 nm (30500 s).

Alloocimen A kann durch Rühren mit fein gepulvertem TCNE und anschließende Umkondensation des Triens bei 32°C/5 · 10^{–3} Torr bis auf 1.6% vom Isomeren B befreit werden.

Alloocimen B: Sdp. 78°C/12 Torr, 94% + 4% des Isomeren A + 2% unbekannte Verunreinigungen (GC 11, Tab. 5). – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 287.5$ (33300), 277 (41800), 268 nm (32100 s).

Die UV-Daten stehen in guter Übereinstimmung mit Lit.⁶⁸).

trans-1-Methoxy-1,3-butadien (BASF Aktiengesellschaft) mit Sdp. 47°C/160 Torr mit laut GC 18 (Tab. 5) noch 3% unbekanntem Verunreinigungen. – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 238 \text{ nm}$ (19700). – NMR (in Substanz): $\delta = 3.46$ (s, 3 H), 4.6 bis 6.7 (m, 5 H).

cis-1-Methoxy-1,3-butadien: Ein *cis,trans*-Isomerenmischung konnte durch Pyrolyse von 1,1,3-Trimethoxybutan gewonnen werden⁶⁹), experimentelle Details siehe Lit.¹), das laut GC 13 und 18 (Tab. 5) 49.5% *trans*-, 43.5% *cis*-1-Methoxybutadien und 7% unbekannte Verunreinigungen enthielt.

Zu 3.00 g dieses Gemisches, stabilisiert mit Hydrochinon, gab man bei 20°C unter N₂ innerhalb 1 h portionsweise 2.11 g Maleinsäureanhydrid, sobald sich jeweils die letzte Portion gelöst hatte. Das Reaktionsgemisch kristallisierte durch. Man kondensierte flüchtige Anteile i. Vak. in eine auf –70°C gekühlte Falle (1.18 g), trocknete über MgSO₄ und destillierte (Sdp. 45°C/150 Torr): 920 mg. Das Produkt war frei vom *trans*-Isomeren und enthielt 10% Verunreinigungen (GC 13 und 18, Tab. 5). – UV(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 248 \text{ nm}$ (20200). – NMR (in Substanz): $\delta = 3.50$ (s, 3 H), 4.60 bis 7.30 (m, 5 H).

2-Methoxy-1,3-butadien nach Lit.⁷⁰⁾ gewonnen: Sdp. 73–74°C/720 Torr, 94proz. (GC 17, 8, Tab. 5: 6% unbekannte Verunreinigungen). – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 236 nm (9840). – NMR (in Substanz): δ = 3.50 (s, 3H), 4.08 (s, 2H), 4.80 bis 6.45 (m, 3H).

trans-1-Phenyl-1,3-butadien nach Lit.⁷¹⁾ gewonnen und feinfraktioniert: Sdp. 82.5°C/11 Torr (GC 12, 15, 19, Tab. 5: 99% *trans*-, 0.6% *cis*-Isomeres, 0.4% unbekannte Verunreinigungen). – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 283 (30700), 306 (8600 s), 295 (20800 s), 274 nm (28500 s).

cis-1-Phenyl-1,3-butadien nach Lit.⁷²⁾ gewonnen, erwies sich laut GC (12, 15, 19, Tab. 5) als Isomerengemisch (50% *cis*-, 35% *trans*-Isomeres und 15% Brombenzol). Nach Zusatz von *N*-Phenyl-2-naphthylamin wurde an einer 75-cm-Drehbandkolonne feinfraktioniert. Die Fraktion mit Sdp. 73–74°C/12 Torr enthielt (GC 15, Tab. 5) 85% *cis*-Dien und 3% *trans*-Isomeres neben 12% Brombenzol. – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 270 nm (20100).

2-Phenyl-1,3-butadien nach Lit.⁷³⁾ dargestellt, konnte nach Destillation über eine 75-cm-Drehbandkolonne unter N₂ mit Sdp. 60–61°C/11 Torr 92proz. rein gewonnen werden (GC 15, Tab. 5). Die Reinigungsoperation war wegen Dimerisation und Polymerisation sehr verlustreich. – UV(CH₂Cl₂): Ansteigende Extinktion, λ_{max}(ε) = 235 nm (13000 s).

*trans,trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien*⁷⁴⁾, Schmp. 152–152.5°C. Das analysenreine Präparat zeigte UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 349 (36000), 333 (57000), 319 nm (47500).

*trans,trans-1,4-Dimethoxy-1,3-butadien*⁷⁵⁾, Schmp. 40–42°C. – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 241 nm (19900). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.52 (s, 6H), 5.20 (m, 2H), 6.45 (m, 2H). – ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 56.3 (q), 101.8 (m), 147.2 (m).

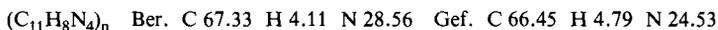
C. Darstellung der Diels-Alder-Addukte

1. Addukte mit TCNE

1.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die in Tab. 7 aufgeführten Addukte wurden nach folgender Standardvorschrift dargestellt: Beim Mischen der Diene mit TCNE in Methylenchlorid bei 20°C in den angegebenen Konzentrationen traten in den meisten Fällen tiefe Färbungen auf, die mehr oder weniger rasch verschwanden. Die farblosen Lösungen wurden häufig noch einige Stunden bei Raumtemp. aufbewahrt, dann i. Vak. vom Solvens befreit und aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Zumeist fielen die Rohprodukte in fast quantitativer Ausbeute an. Die analytisch-spektroskopischen Daten enthält Tab. 8. Da *cis*- und *trans*-substituierte Diene mit TCNE die gleichen Addukte liefern, sind in Tab. 8 jeweils nur die Daten für das Produkt einer Reaktion aufgeführt; das Addukt der Umsetzung mit dem Stereoisomeren stimmte nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum überein.

1.2. *Reaktion mit cis-1-Methylbutadien*: Die rote Lösung von 1.03 g (8.00 mmol) TCNE und 1.66 g (24.0 mmol) *cis*-1-Methylbutadien (98proz.) in 80 ml CH₂Cl₂ wurde bei Raumtemp. unter N₂ 6 Wochen im Dunkeln aufbewahrt. Aus der nun schwach gelbrosa Lösung hatte sich eine geringe Menge eines flockigen Niederschlags abgeschieden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der gelbe harzige Rückstand zur Entfernung von TCNE mit 20 ml gesättigter NaHSO₃-Lösung geschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet: 1.53 g (97%), Schmp. 76–200°C (Zers.).

Beim Kochen des Rohproduktes mit Ethanol blieben 368 mg (23%) eines in Ether, CHCl₃ und Benzol nicht löslichen Rückstandes, der bei 300°C nicht schmilzt. Vermutlich handelt es sich um ein Heteropolymeres. Berechnet für ein 1:1-Polymeres:



Aus dem Ethanolextrakt wurden 1.17 g (75%) des (4+2)-Adduktes *3-Methyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarboxitril* mit Schmp. 75–76°C erhalten, identisch in allen spektroskopischen Daten mit dem aus TCNE und *trans*-1-Methylbutadien erhaltenen Produkt (siehe Nr. 13, Tab. 7).

Tab. 7. Diels-Alder-Addukte einiger Diene mit TCNE

Nr.	mmol Dien	mmol TCNE	ml CH ₂ Cl ₂	CT-Farbe Entfärbungszeit	% Reinausbeute (Schmp. °C) Kristallisation aus	Literatur (Schmp. °C)
1	12.0 Cyclopentadien	3.90	75	sofort farblos	67 (205-209) Ethanol	76,77 (223, 213.5-215)
2	7.40 1,2-Bisoxomethylencyclohexan	3.10	75	sofort farblos	91 (152-153.5) ohne Reinigung	
3	8.90 trans-1-Methoxybutadien (trans:cis = 53:47)	3.90	80	blau wenige s	85 (111-112) Benzol/Cyclohexan	
4	4.39 trans,trans-1,4-Dimethoxybutadien	4.39	10	blau wenige min	82 (155-156) Methylchlorid/n-Hexan	
5	18.6 2-Methoxybutadien	5.00	75	rot wenige s	90 (106-108) Benzol/Cyclohexan	
6	12.8 trans,trans-2,4-Hexadien	3.90	50	violett einige s	82 (125-126) Ethanol	78 (126.5-127.5)
7	1.54 2,3-Dimethylbutadien	1.22	15	rot wenige s	74 (140-143) Tetrachlorkohlenstoff	
8	6.42 cis-1-Methoxybutadien	3.90	75	blau 1 min	86 (110-111) Benzol/Cyclohexan	identisch mit Nr. 3
9	6.00 1,3-Cyclohexadien	3.10	75	blau 1 min	71 (255-257, Zers.) Ethanol	77,78 (300, 214-216)
10	6.30 trans-1-Phenylbutadien	3.90	75	blau 2 min	100 (164.5-165.5) Benzol/Cyclohexan	
11	5.00 2-Phenylbutadien	4.37	75	rot 1 min	98 (176-177) Benzol/Cyclohexan	
12	3.20 trans-1,3,5-Hexatrien (trans:cis = 68:32)	1.95	75	violett 1 min	80 (104.5-106) Benzol/Cyclohexan	
13	10.0 trans-1-Methylbutadien (trans:cis = 82:18)	3.90	30	rot wenige s	71 (77.5-78) Ethanol	
14	44.1 2-Methylbutadien	3.02	10	sofort farblos	70 (113-114) Benzol/Cyclohexan	
15	2.34 trans,trans-1,4-Diphenylbutadien	2.34	75	blau 5 min	98 (211-212) Benzol/Cyclohexan	
16	3.85 1,3-Cycloheptadien	2.34	75	violett 3 h	81 (248-250, Zers.) Ethanol	
17	62.5 Butadien	3.90	60	gelb einige h	70 (197-199) Ethanol	
18	12.8 cis,trans-2,4-Hexadien	4.70	50	violett mehrere h	84 (124-125) Ethanol	78 (123.5-124.5)

1.3. *Reaktion mit 1,1-Dimethylbutadien*: Die bei Zugabe von 1.64 g (20.0 mmol) des Diens zu 1.50 g (11.7 mmol) TCNE in 150 ml CH₂Cl₂ erhaltene schwarzviolette Lösung war nach 24 h bei 20 °C farblos. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 2.43 g (99%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 84 – 120 °C.

Das Rohprodukt wurde 10 min in 50 ml Ether unter Rückfluß erhitzt. Der ungelöste Rückstand (1.03 g, 42%, Schmp. 129 – 132 °C) zeigte nach zweimaligem Umlösen aus Benzol Schmp. 132 – 133 °C (Lit.²⁵); Schmp. 136 – 137 °C).

3-(2-Methyl-1-propenyl)cyclobutan-1,1,2,2-tetracarboxylnitril (2): ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.87 (s, 6H), ABX-System bei 2.9 – 3.8 (AB-Teil) und 4.55 (X-Teil; 3H), 5.5 (d, 1H). – UV (Ethanol): Keine Absorption bis 210 nm.

C₁₂H₁₀N₄ (210.2) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65 Gef. C 68.75 H 4.70 N 26.35

Tab. 8. Analytisch-spektroskopische Daten der Diels-Alder-Addukte aus Tab. 7 (Nummern wie in Tab. 7)

Nr.	Addukt	Summenformel Mol.-Masse	A n a l y s e			¹ H-NMR (TMS int.)	
			C	H	N	Chemische Verschiebung in δ-Werten	
2	1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-naphthalin-2,2,3,3-tetracarbnitril	C ₁₄ H ₁₂ N ₄ (236.3)	Ber. 71.16 Gef. 71.39	5.12 5.27	23.72 23.42		
3	3-Methoxy-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₁ H ₈ N ₄ O (212.2)	Ber. 62.26 Gef. 62.55	3.79 3.67	26.41 26.36		CDCl ₃ : 3.10-3.25 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 4.45-4.60 (m, 1H), 6.00 ppm (s, 2H)
4	cis-3,6-Dimethoxy-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂ (242.2)	Ber. 59.59 Gef. 59.11	4.17 3.73	23.11 23.04		CDCl ₃ : 3.75 (s, 6H), 4.45 (m, 2H), 6.15 ppm (m, 2H)
5	4-Methoxy-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₁ H ₈ N ₄ O (212.2)	Ber. 62.25 Gef. 62.50	3.80 3.94	26.40 26.34		CDCl ₃ : 3.05-3.3 (m, 4H), 3.64 (s, 3H), 4.77 ppm (t, 1H)
6	cis-3,6-Dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ (210.2)	Ber. 68.55 Gef. 68.55	4.79 4.95	26.65 25.61		CDCl ₃ : 1.60 (d, 6H), 3.23 (m, 2H), 5.79 ppm (s, 2H)
7	4,5-Dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ (210.2)	Ber. 68.55 Gef. 68.57	4.79 4.81	26.65 26.46		
9	Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-tetracarbnitril	C ₁₂ H ₈ N ₄ (208.2)	Ber. 69.22 Gef. 69.07	3.87 4.09	26.91 26.80		CD ₃ NO ₂ : 1.4-2.5 (m, 4H), 3.5-4.0 (m, 2H), 6.76 ppm (m, 2H)
10	3-Phenyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ (258.3)	Ber. 74.40 Gef. 74.51	3.90 4.01	21.70 21.40		(CD ₃) ₂ CO: 3.1-4.1 (m, 2H), 4.5-4.8 (m, 1H), 5.9-6.5 (m, 2H), 7.59 ppm (s, 5H)
11	4-Phenyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ (258.3)	Ber. 74.40 Gef. 74.43	3.90 3.99	21.70 21.65		(CD ₃) ₂ CO: 3.63-3.89 (m, 4H), 6.39 (m, 1H), 7.3-7.7 ppm (m, 5H)
12	3-Vinyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₂ H ₈ N ₄ (208.2)	Ber. 69.22 Gef. 69.56	3.87 4.16	26.91 27.03		CDCl ₃ : 3.0-3.25 (m, 2H), 3.6-3.9 (m, 1H), 5.4-6.3 ppm (m, 5H)
13	3-Methyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₁ H ₈ N ₄ (196.2)	Ber. 67.33 Gef. 67.43	4.11 4.06	28.56 28.54		CDCl ₃ : 1.56 (d, 3H), 3.0-3.4 (m, 3H), 5.79 ppm (m, 2H)
14	4-Methyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₁ H ₈ N ₄ (196.2)	Ber. 67.33 Gef. 67.60	4.11 3.97	28.56 28.64		
15	cis-3,6-Diphenyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ (334.4)	Ber. 79.02 Gef. 79.37	4.22 4.24	16.77 16.70		(CD ₃) ₂ CO: 4.89 (s, 2H), 6.45 (s, 2H), 7.4-8.0 ppm (m, 10H)
16	Bicyclo[3.2.2]non-8-en-6,6,7,7-tetracarbnitril	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ (222.3)	Ber. 70.25 Gef. 70.60	4.54 4.65	25.21 25.23		CD ₃ NO ₂ : 1.5-2.3 (m, 6H), 3.4-3.9 (m, 2H), 6.60 ppm (m, 2H)
17	4-Cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₀ H ₆ N ₄ (182.2)	Ber. 65.92 Gef. 66.33	3.32 3.47	30.76 30.01		CDCl ₃ : 3.19 (m, 4H), 5.97 ppm (t, 2H)
18	trans-3,6-Dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril	C ₁₂ H ₁₀ N ₄ (210.2)	Ber. 68.55 Gef. 68.54	4.79 4.96	26.65 26.91		CDCl ₃ : 1.55 (d, 6H), 3.26 (m, 2H), 5.65 ppm (s, 2H)

Der oben erhaltene gelbe Etherextrakt wurde über eine Al₂O₃-Säule (Woelm, neutral I, Länge 25 cm, Durchmesser 1.5 cm) gereinigt und mit 150 ml Ether eluiert. Die so erhaltenen Kristalle (796 mg, 32%, Schmp. 85–120°C) erwiesen sich als ein Gemisch des (4+2)- und (2+2)-Adduktes, das sich weder durch Kristallisation noch durch Sublimation trennen ließ. Ausgelesene Spieße schmolzen bei 172–175°C (Lit.²⁵): Schmp. 155–165°C, Zers.).

3,3-Dimethyl-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbnitril (1): ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.64 (s, 6H), 3.42 (d, 2H), 5.96 (s, 2H). – UV (Ethanol): Keine Absorption bei 210 nm.

C₁₂H₁₀N₄ (210.2) Ber. C 68.55 H 4.79 N 26.65 Gef. C 68.90 H 4.75 N 26.70

Die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte zeigten Sechsring- und Vieringaddukt in zwei Ansätzen im Verhältnis 44:56 (± 2%) an.

1.4. Reaktion mit Hexamethylradialen

1.4.1. Umsetzung zum Monoaddukt 6: Zur Lösung von 1.20 g (5.00 mmol) Hexamethylradialen in 50 ml CH₂Cl₂ ließ man in 5 h unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 128 mg (1.00 mmol) TCNE in 80 ml CH₂Cl₂ tropfen. Nach 15 h bei 20°C wurde das Solvens i. Vak. ab-

gezogen. Aus dem blaßgelben Rückstand ließen sich bei 100–120 °C/10⁻⁴ Torr 85% des Radialenüberschusses absublimieren. Die zurückbleibenden 336 mg (91%, Schmp. 182–185 °C) wurden mehrfach aus Ethanol umkristallisiert: 199 mg (54%) *5,6,7,8-Tetraethyliden-1,4-dimethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin-2,2,3,3-tetracarbonitril* (6), Schmp. 199–200 °C. – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 284.5 (15100), 250 nm (11300 s). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–2.0 (m, 18H), 3.4–4.0 (m, 2H), 5.0–5.8 (m, 4H).

Entgegen Lit.²⁷⁾ kann man auch mit äquimolaren Mengen der Edukte (0.42 mmol in 30 ml CH₂Cl₂, 26 h, 20 °C) das 1:1 Addukt erhalten (Rohausb. quantit., Schmp. 190–191 °C). Beim Mischen der Komponenten tritt für wenige Sekunden eine violette Farbe auf.

1.4.2. *Umsetzung zum Bisaddukt 7*: Entsprechend Lit.²⁷⁾ aus 100 mg (0.416 mmol) frisch sublimiertem Hexamethylradialen und 150 mg (1.17 mmol) TCNE in 30 ml CH₂Cl₂ bei 20 °C. Die rosa Farbe des Gemisches verschwindet innerhalb weniger Sekunden, nach 1 min beginnt sich das Bisaddukt abzuschleiden. Nach 3 h Rückfluß wurde abfiltriert: 190 mg (92%) *9,10-Diethyliden-1,4,5,8-tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen-2,2,3,3,6,6,7,7-octacarbonitril* (7), Schmp. > 330 °C (Lit.²⁷⁾: Schmp. 325 °C, Zers.).

Aus je 0.41 mmol Monoaddukt 6 (siehe 1.4.1) und TCNE in 20 ml CH₂Cl₂ erhält man bei 20 °C zu 92% das gleiche Bisaddukt (IR, Misch.-Schmp.).

1.5. *Reaktion mit cis-1,3,5-Hexatrien*: Die violette Lösung von 100 mg (1.25 mmol) des Triens, 200 mg (1.56 mmol) TCNE in 40 ml CH₂Cl₂ zeigte nach 9 Wochen bei 20 °C (unter N₂) nur noch einen schwachen Blauschimmer. Der nach Abziehen des Solvens (i. Vak.) verbleibende ölige Rückstand wurde mit wäßriger NaHSO₃-Lösung geschüttelt, anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über P₂O₅ erhielt man 262 mg (100%) graues, kristallines Rohprodukt, Schmp. 99–102 °C, identisch laut IR mit Produkt 12 der Tab. 7. Aus Methanol 200 mg (77%) Reinprodukt, Schmp. 104.5–105.5 °C.

1.6. *Reaktion mit cis-1-Phenylbutadien*: Die rote Lösung von 400 mg (3.12 mmol) TCNE und 469 mg *cis*-1-Phenylbutadien (laut GC 71% *cis*- und 6% *trans*-Isomeres, zusammen 2.77 mmol, sowie 23% Brombenzol) in 75 ml CH₂Cl₂ war nach 7 Wochen bei 20 °C unter N₂ im Dunkeln hellgelb geworden. Man filtrierte von einer schwachen Trübung schüttelte mit gesättigter wäßriger NaHSO₃-Lösung, wusch neutral und destillierte nach Trocknung über MgSO₄ das Solvens i. Vak. ab; nach Anreiben mit Ether: 553 mg (77%) hellgelbes kristallines Produkt vom Schmp. 115–140 °C.

Das so erhaltene Rohprodukt ist ein Gemisch aus (2 + 2)- und (4 + 2)-Cycloaddukten im Verhältnis 57:43. Durch wiederholte Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan erhielt man 45 mg (6.3%) reines (4 + 2)-Cycloaddukt 3, identisch in allen Eigenschaften mit Produkt Nr. 10 der Tab. 7.

Aus den ersten Mutterlaugen ließen sich 15 mg (2.1%) feines farbloses *3-[(Z)-2-Phenylvinyl]-cyclobutan-1,1,2,2-tetracarbonitril* (4) isolieren, Schmp. 131–133 °C. – UV(CH₂Cl₂): λ_{max}(ε) = 263 (17000), 286 (6200 s), 295 nm (2400 s).

C₁₆H₁₀N₄ (258.3) Ber. C 74.40 H 3.90 N 21.70

Gef. C 73.96 H 3.99 N 21.36 Molmasse 263 (Aceton)

Aus den vereinigten Mutterlaugen ließen sich 250 mg (35%) analysenreines Addukt-Gemisch 3 + 4 mit Schmp. 105–110 °C isolieren. Eine Umwandlung 3 ⇌ 4 fand bei Raumtemp. innerhalb von 6 Wochen in [D₆]Aceton nicht statt (NMR-Nachweis).

1.7. *Reaktion mit Alloocimen B (8)*: Die Lösung von 500 mg (3.90 mmol) TCNE und 545 mg (4.00 mmol) Alloocimen B in 75 ml CH₂Cl₂ zeigte bei 20 °C nur für einige Sekunden hellgelbe Farbe. Nach 1 h wurde das Solvens i. Vak. abgezogen: 1.04 g (101%) rotbraunes Öl, das langsam kristallisierte, Schmp. 75–83 °C.

Das Rohprodukt wurde mit 15 ml gesättigter NaHSO_3 , anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Cyclohexan 835 mg (81%) *3r,4-Dimethyl-6t-(2-methyl-1-propenyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril* (**9**), Schmp. 87.5–89°C. – UV(Ethanol): Keine Absorption bis 210 nm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.67$ (d, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.89 (s, 9H), 3.06 (q, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.75–4.25 (m, 1H), 5.2–5.65 (m, 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20
Gef. C 72.66 H 6.32 N 21.20 Molmasse 264 (Benzol)

1.8. *Reaktion mit Alloocimen A (10)*: Die tiefblaue Farbe einer Lösung von 512 mg (4.00 mmol) TCNE und 545 mg (4.00 mmol) Alloocimen A (mit 5% des Isomeren B) in 75 ml CH_2Cl_2 war bereits nach 1 min bei 20°C verschwunden. Nach 2 d bei 20°C zog man flüchtige Anteile i. Vak., zum Schluß bei 80°C/10⁻³ Torr ab. Der Rückstand kristallisierte nach 2 d: 1.04 g (98%) Rohprodukt. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des so erhaltenen Produktes waren weitgehend identisch mit den entsprechenden Spektren des Reinproduktes. Geringe Anteile (< 10%) **9** ließen sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen.

Durch Umlösen aus Petrolether (40–80°C) wurden Polymere abgetrennt: 805 mg (76%) blaßgelbe quaderförmige Kristalle von *3r,4-Dimethyl-6t-(2-methyl-1-propenyl)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril* (**11**), Schmp. 70–76°C. Das zu 45% erhaltliche Analysenprodukt zeigte Schmp. 85–85.5°C. Misch.-Schmp. mit **9**: 60–65°C. – UV(Ethanol): Keine Absorption bis 210 nm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (d, 3H), 1.87 (m, 9H), 2.85–3.5 (unscharfes q, 1H), 3.8–4.2 (m, 1H), 5.0–5.4 (m, 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20
Gef. C 72.97 H 6.22 N 21.63 Molmasse 260 (Benzol)

Sofort nach Herstellen der Lösung von 520 mg (4.06 mmol) TCNE und 550 mg (4.04 mmol) Alloocimen A (**10**) (verunreinigt mit 5% Alloocimen B (**8**)) in 200 ml CH_2Cl_2 wurde das Solvens bei 20°C i. Vak., zum Schluß bei 10⁻³ Torr abgezogen. Man nahm in CDCl_3 auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte neben den Signalen für **11** weitere Signale bei $\delta = 1.39$ (d, $J = 7$ Hz), 1.75 (s), 3.26 (q, $J = 7.0$ Hz), 5.7–7.0 (m). Das Dublett und das Multiplett entsprachen der gleichen Anzahl Protonen. Die Signale lassen sich einer Verbindung **12**, *3r,4t-Dimethyl-3-[(1E)-4-methyl-1,3-pentadienyl]cyclobutan-1,1,2,2-tetracarbonitril*, zuordnen. Die quantitative Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigte ein Verhältnis **11**:**12** = 46:54. Nach 6 d bei Raumtemp. hatte sich das Verhältnis zu 75:25 verschoben. Versuche, die Verbindung **12** z. B. durch Chromatographie zu fassen, schlugen fehl.

2. Addukte mit Dicyanmaleinimid (DCMI)

2.1. *Reaktion mit Butadien*: Aus einer Lösung von 300 mg (2.04 mmol) DCMI und 50 mmol Butadien in 70 ml Dioxan waren nach 20 h bei 20°C 306 mg (75%) *1,2-Dicyan-4-cyclohexen-1,2-cis-dicarbonsäureimid*, farblose Kristalle, Schmp. 215–217°C, in analysenreiner Form ausgefallen. – UV(Ethanol): Keine Absorption bis 210 nm.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ (201.2) Ber. C 59.70 H 3.51 N 20.89 Gef. C 60.01 H 3.51 N 20.97

2.2. *Reaktion mit trans-1-Phenylbutadien*: Eine Lösung von 300 mg (2.04 mmol) DCMI und 265 mg (2.04 mmol) *trans*-1-Phenylbutadien in 70 ml CH_2Cl_2 ergab nach 20 h bei 20°C und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. in quantitat. Ausb. ein Rohprodukt mit Schmp. 210–214°C. Aus Benzol 400 mg (71%) reines *1r,2c-Dicyan-3t-phenyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureimid*, Schmp. 233–235°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (277.3) Ber. C 69.30 H 4.00 N 15.16 Gef. C 69.68 H 4.07 N 15.02

2.3. *Reaktion mit 2-Phenylbutadien*: Aus der Reaktionslösung von 300 mg (2.04 mmol) DCMI und 265 mg (2.04 mmol) 2-Phenylbutadien in 70 ml CH_2Cl_2 wurde nach 20 h bei 20°C

Tab. 9. Kinetische Messungen der Umsetzungen verschiedener Diene mit TCNE in CH_2Cl_2 bei 20°C

Nr.	Anfangskonzentrationen ($10^6 \cdot \text{mol/l}$)		Meßwellenlänge (nm)	$10^6 \cdot k$ ($1/\text{mol} \cdot \text{s}$)	gemessen von und linear bis
	Diene	TCNE			
	<u>1,3-Cyclopentadien</u>				
1	0.923	0.922	266	3 330 000 000	85 - 93
	<u>Alloocimen B</u>				
2	0.420	0.432	265	2 770 000 000	76 - 93
3	0.420	0.432	265	2 610 000 000	73 - 92
4	0.474	0.440	265	2 340 000 000	72 - 80
	<u>1,2-Bisoxomethylencyclohexan</u>				
5	1.21	1.21	277	114 000 000	49 - 75
6	1.09	1.09	277	115 000 000	45 - 73
	<u>trans-1-Methoxybutadien</u>				
7	0.752	0.885	277	88 900 000	20 - 77
8	1.91	0.890	277	83 300 000	47 - 82
	<u>trans,trans-1,4-Dimethoxybutadien</u>				
9	78.5	79.0	277	82 100 000	22 - 79
10	88.8	88.8	277	81 800 000	33 - 72
11	114	82.9	277	88 500 000	40 - 73
	<u>Hexamethylradialen (+ Monoaddukt)</u>				
12	5.08	5.09	294	5 550 000	22 - 87
			266	5 550 000	22 - 77
13	4.62	4.62	294	5 340 000	16 - 84
			266	4 850 000	16 - 80
	<u>Alloocimen A</u>				
14	2.98	2.98	266	(2 570 000)	11 - 55
15	3.15	3.15	290	3 330 000	9 - 70
16	3.11	3.11	290	3 570 000	11 - 69
	<u>2-Methoxybutadien</u>				
17	7.53	7.67	277	2 980 000	14 - 81
18	7.53	0.787	277	2 860 000	8 - 70
19	7.70	7.70	277	3 040 000	12 - 82
	<u>trans,trans-2,4-Hexadien</u>				
20	17.75	0.665	277	2 720 000	24 - 80
21	6.80	6.80	277	2 890 000	10 - 78
	<u>2,3-Dimethylbutadien</u>				
22	11.7	0.762	266	2 500 000	14 - 85 ¹⁾
23	11.4	0.757	266	2 440 000	14 - 86
24	11.4	0.757	266	2 340 000	10 - 80
	<u>cis-1-Methoxybutadien</u>				
25	7.33	7.38	277	1 930 000	12 - 72
26	8.21	8.22	277	1 870 000	10 - 75
	<u>1,3-Cyclohexadien</u>				
27	6.15	6.15	277	1 360 000	6 - 75
28	30.8	3.08	277	1 380 000	29 - 80
	<u>trans-1-Phenylbutadien</u>				
29	2.06	2.36	277	639 000	1 - 83 ¹⁾
30	11.7	33.7	306	664 000	11 - 88 ¹⁾
	<u>2-Phenylbutadien</u>				
31	7.78	6.87	277	326 000	5 - 79 ¹⁾
32	22.7	6.87	277	320 000	4 - 88
	<u>trans-1,3,5-Hexatrien</u>				
33	4.20	4.20	277	297 000	2 - 73 ¹⁾
34	6.43	2.28	277	277 000	4 - 87 ¹⁾
35	4.08	4.08	277	287 000	4 - 76
36	4.96	4.96	277	283 000	4 - 81 ¹⁾
	<u>trans-1-Methylbutadien</u>				
37	110	7.65	265	170 000	17 - 86
38	111	7.62	265	178 000	26 - 86 ¹⁾
39	142	7.95	265	177 000	33 - 89
40	115	7.65	265	174 000	22 - 90

Tab. 9 (Fortsetzung)

Nr.	Anfangskonzentrationen ($10^6 \cdot \text{mol/l}$)		Wellenlänge (nm)	$10^6 \cdot k$ ($1/\text{mol} \cdot \text{s}$)	gemessen von und linear bis
	Diene	TCNE			
<u>Hexamethylradialen - Monoaddukt (+ Bisaddukt)</u>					
41	3.31	3.31	266 und 312	149 000	2 - 45
42	3.31	3.31	266 und 312	146 000	2 - 45
<u>2-Methylbutadien</u>					
43	134	7.78	265	72 800	14 - 76
44	164	7.78	265	75 400	18 - 88
45	108	7.41	266	76 000	6 - 84
46	108	7.41	266	77 300	5 - 86
<u>trans,trans-1,4-Diphenylbutadien</u>					
47	2.72	54.2	349	72 700	2 - 81
48	5.42	5.42	266	74 500	0.5 - 60
49	27.3	27.3	349	74 000	6 - 76 ¹⁾
<u>1,3-Cycloheptadien</u>					
50	54.0	5.14	277	4 370	2 - 84
51	43.6	43.6	250 und 266	4 280	1 - 68
<u>1,1-Dimethylbutadien</u>					
52	1380	65.2	266 und 277	1 820	18 - 89
53	663	65.4	266 und 277	1 820	5 - 88 ¹⁾
54	397	6.95	277	1 850	0.5 - 80 ¹⁾
<u>Butadien</u>					
55	358	5.08	266	1 800	0 - 73 ¹⁾
56	173	6.25	266	1 690	0 - 53 ¹⁾
57	1514	6.25	266	1 590	2 - 85 ¹⁾
<u>cis,trans-2,4-Hexadien</u>					
58	685	6.65	277	218	2 - 79
59	3040	66.3	277	194	8 - 71 ¹⁾
60	3800	78.0	277	191	1 - 80 ¹⁾
<u>cis-1,3,5-Hexatrien</u>					
61	37.2	37.2	277	88.5	0 - 39
62	192	192	277	90.6	1 - 65
<u>cis-1-Phenylbutadien</u>					
63	300	300	277	29.1	0 - 41 ¹⁾
64	253	253	277	34.4	0 - 62 ¹⁾
<u>cis-1-Methylbutadien</u>					
65	14200	58.1	265	4.13	1 - 77 ¹⁾
66	21500	63.3	265	3.52	7 - 81
<u>1,3-Cyclooctadien</u>					
67	11000	48.7	277	-.	
68	10900	104	277	-.	
69	10100	154	277	-.	

¹⁾ Die Kinetik wurde nicht weiter verfolgt.

das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert: 570 mg (101%) Rohprodukt mit Schmp. 164–168 °C; aus Benzol erhielt man 440 mg (78%) *1,2-Dicyan-4-phenyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonensäureimid*, Schmp. 186–187 °C. – UV(Ethanol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 246 \text{ nm} (14000)$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (277.3) Ber. C 69.30 H 4.00 N 15.16 Gef. C 69.58 H 4.06 N 15.03

2.4. Reaktion mit trans,trans-1,4-Diphenylbutadien: Aus einer Lösung von 500 mg (2.43 mmol) des Diens und 357 mg (2.43 mmol) DCMI in 70 ml CH_2Cl_2 konnte nach 20 h bei 20 °C wie vorstehend beschrieben das Rohprodukt in quantitat. Ausb. (Schmp. 196–198 °C) isoliert werden. Mehrmals aus Ethanol umkristallisiert: 525 mg (61%) *1r,2c-Dicyan-3t,6t-diphenyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonensäureimid*, Schmp. 203–206 °C. Trotz mehrstündigen Trocknens i. Hochvak. wird Lösungsmittel hartnäckig festgehalten.

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (353.4) Ber. C 74.75 H 4.28 N 11.90 Gef. C 74.07 H 4.33 N 11.92

Tab. 10. Kinetische Messungen der Umsetzungen verschiedener Diene mit MA in wasserfreiem Dioxan bei 30 °C

Nr.	Anfangskonzentrationen (10 ⁶ · mol/l)		Temp. °C	Wellenlänge (nm)	10 ⁶ · k (l/mol · s)	gemessen von und linear bis
	Diene	MA				
<u>1,2-Bisoxomethylcyclohexan</u>						
1	7.55	7.55	30	230	7 030	20 - 70
2	7.28	7.28	30	230	8 080	20 - 65
<u>trans-1-Methoxybutadien</u>						
3	5.06	47.7	30	1)	837	10 - 85
4	5.45	50.4	30	1)	847	10 - 90
<u>2-Phenylbutadien</u>						
5	10.3	94.3	30	1)	598	15 - 75
<u>2,3-Dimethylbutadien²⁾</u>						
6	12.3	12.3	50	230	1 160	10 - 75
7	12.3	12.3	50	230	1 180	8 - 75
8	12.6	12.6	40	230	637	5 - 73
9	12.3	12.3	40	230	662	5 - 75
10	36.5	36.5	30	230	348	5 - 73
11	12.0	116	30	1)	400	10 - 85
12	12.3	132	30	1)	410	10 - 82
13	36.5	36.5	20	230	162	5 - 62
<u>trans-1-Methylbutadien</u>						
14	11.2	125	30	1)	212	8 - 87
15	13.0	173	30	1)	242	10 - 90
<u>2-Methylbutadien</u>						
16	14.7	161	30	1)	155	7 - 89
17	14.5	160	30	1)	153	8 - 85
<u>1,3-Cyclohexadien³⁾</u>						
18	30.3	30.3	70	260	1 520	15 - 86
19	29.2	29.2	70	260	1 520	18 - 74
20	19.2	19.2	60	260	830	15 - 80
21	29.0	29.0	55	260	620	9 - 80
22	29.6	29.6	50	260	468	12 - 81
23	31.0	31.0	40	260	255	1 - 65
24	29.2	29.2	40	260	262	1 - 45
25	15.6	15.6	40	260	268	2 - 65
<u>trans-1-Phenylbutadien⁴⁾</u>						
26	38.9	318	40	283	202	8 - 82
27	38.9	318	40	283	208	8 - 85
28	39.2	333	30	283	106	10 - 80
29	39.2	333	30	283	107	10 - 80
30	38.3	351	20	283	53.0	4 - 81
<u>Butadien</u>						
31	19.6	251	30	1)	67.7	5 - 88
32	19.6	253	30	1)	68.8	5 - 89
<u>trans,trans-1,4-Diphenylbutadien⁵⁾</u>						
33	14.4	74.4	110	332	298	18 - 78
34	14.8	79.4	100	332	180	5 - 85
35	10.3	107	100	332	182	15 - 77
36	14.8	79.4	90	332	113	20 - 76
37	14.4	78.3	90	332	113	20 - 76

1) Dilatometrische Messungen 2) $\Delta H^\ddagger = 12.0 \pm 0.5$ (kcal/mol); $\Delta S^\ddagger = -35 \pm 1$ (e.u.)

3) $\Delta H^\ddagger = 11.6 \pm 0.5$ (kcal/mol); $\Delta S^\ddagger = -38 \pm 1$ (e.u.) 4) $\Delta H^\ddagger = 11.7 \pm 0.5$ (kcal/mol); $\Delta S^\ddagger = -38 \pm 1$ (e.u.)

5) $\Delta H^\ddagger = 12.6 \pm 0.5$ (kcal/mol); $\Delta S^\ddagger = -42 \pm 1$ (e.u.)

3. Addukte mit Maleinsäureanhydrid (MA)

Die in Tab. 1 beschriebenen Umsetzungen mit MA führen zu literaturbekannten (4 + 2)-Cycloaddukten. Für alle kinetisch untersuchten Beispiele wurde in präparativen Ansätzen das Diels-Alder-Addukt in Reinausbeuten von meist 80 – 90% erhalten; die physikalischen Daten stimmten mit Literaturangaben überein. Nähere Einzelheiten siehe Lit. 2).

D. Kinetische Messungen

Die Methodik der kinetischen Messungen findet sich im wesentlichen in Lit.¹⁷⁾ beschrieben. Die Einwaagen der Diene erfolgten in höherer Konzentration, durch Verdünnen wurde die Reaktionskonzentration erreicht; durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß Dien und TCNE unter den Bedingungen der kinetischen Messungen in Lösung stabil waren. Für jede Kinetik wurden im Regelfall mehr als 20 Meßpunkte genommen. Die wichtigsten Daten enthält Tab. 9. Für weitere Details wird auf Lit.¹⁾ verwiesen.

Die kinetischen Messungen mit Maleinsäureanhydrid (MA) wurden in Dioxan durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich entweder UV-spektroskopisch oder dilatometrisch messen. Die in Tab. 1 für 30°C ausgewiesenen k_2 -Werte sind zum Teil mit Hilfe der Aktivierungsparameter berechnet. Für weitere Details sei auf Lit.²⁾ verwiesen. Tab. 10 bietet die kinetischen Daten.

E. Photoelektronenspektren

Die noch nicht in der Literatur beschriebenen Photoelektronenspektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät PE S 16 aufgenommen. Tab. 11 zählt die vertikalen Ionisationspotentiale auf. Die Bandenfolge der alkylsubstituierten Vertreter dürfte der anderer gleichartiger Systeme entsprechen³⁵⁾. Über die methoxysubstituierten Verbindungen und ihre Konformation wird gesondert berichtet³⁶⁾.

Tab. 11. Photoelektronenspektroskopisch ermittelte Ionisationspotentiale substituierter Diene (eV)

Verbindung	1. IP	2. IP	3. IP	4. IP	5. IP	6. IP
1,1-Dimethylbutadien	8.29, 8.45 ^{a)} , 8.65	10.85	11.47	12.60		
<i>cis,trans</i> -2,4-Hexadien	8.26, 8.42 ^{a)}	10.75	11.49			
<i>cis</i> -1-Methylbutadien	8.64, 8.81 ^{a)} , 8.98	11.14	11.74	12.79		
<i>cis</i> -1-Phenylbutadien	8.39	9.32	9.80	11.28		
<i>trans,trans</i> -1,4-Diphenylbutadien	8.05, 8.11	9.26	10.31	10.26	10.93	11.44

^{a)} Vertikales IP.

Literatur

- 1) Aus der Dissertation Ch. Rücker, Univ. München 1969.
- 2) Aus der Dissertation D. Lang, Univ. München 1963.
- 3) O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **460**, 98 (1928).
- 4) J. Sauer, Angew. Chem. **78**, 233 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 211 (1966).
- 5) H. Wollweber, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. V/1 c, S. 977, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- 6) W. Oppolzer, Angew. Chem. **89**, 10 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 10 (1977).
- 7) G. B. Kistiakowsky und W. W. Ransom, J. Chem. Phys. **7**, 725 (1939).
- 8) A. Wasserman, J. Chem. Soc. **1942**, 612.
- 9) J. Sauer, Angew. Chem. **79**, 76 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 16 (1967).
- 10) S. Seltzer, Adv. Alicyclic Chem. **2**, 1 (1968).
- 11) K. Alder und G. Stein, Angew. Chem. **50**, 510 (1937).
- 12) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 13) J. W. McIver, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4782 (1972).
- 14) L. A. Burke, G. Leroy und M. Sana, Theor. Chim. Acta **40**, 313 (1975).
- 15) R. E. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre und L. Salem, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2190 (1976).

- 16) M. J. S. Dewar, S. Olivella und H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5650 (1978).
- 17) J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, *Chem. Ber.* **97**, 3183, 3208 (1964).
- 18) R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2721; *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- 19) K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **8**, 361 (1975).
- 20) A. I. Kononov und B. N. Solomonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **211**, 1115 (1973) [*Chem. Abstr.* **79**, 125 446 n (1973)]; A. I. Kononov, Ya. D. Samuilov, L. F. Slepova und V. A. Breus, *J. Org. Chem. USSR* **9**, 2539 (1973).
- 21) A. I. Kononov, B. N. Solomonov und U. Yu. Chertov, *J. Org. Chem. USSR* **11**, 103 (1975); A. I. Kononov, Ya. D. Samuilov, L. F. Uryadova und E. A. Berdnikov, ebenda **12**, 636 (1976).
- 22) A. I. Kononov, L. F. Uryadova und Ya. D. Samuilov, *J. Org. Chem. USSR* **12**, 2519 (1976).
- 23) D. Craig, J. J. Shipman und R. B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2885 (1961).
- 24) L. J. Andrews und R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6284 (1955).
- 25) C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 117 (1962).
- 26) J. J. Eisch und G. R. Husk, *J. Org. Chem.* **31**, 589 (1966).
- 27) H. Hopff und G. Kormany, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2533 (1963).
- 28) H. Hopff und G. Kormany, *Helv. Chim. Acta* **48**, 437 (1965).
- 29) J. E. Milks und J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **30**, 888 (1965); E. K. v. Gustorf und J. Leitich, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4689.
- 30) K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 1 (1970).
- 31) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Chemical Reactions*, Wiley & Sons, New York 1976.
- 32) P. Bischof und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1677 (1970).
- 33) P. Asmus und M. Klessinger, *Tetrahedron* **30**, 2477 (1974).
- 34) R. Sustmann und R. Schubert, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2739.
- 35) M. Beez, G. Bieri, H. Bock und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1028 (1973).
- 36) H. Frieger, M. Klessinger, J. Sauer und R. Sustmann, in Vorbereitung.
- 37) K. N. Houk und L. L. Munchhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 937 (1976).
- 38) A. L. Farragher und F. M. Page, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 2369 (1967).
- 39) J. Geittner, R. Huisgen und R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 881.
- 40) R. Sustmann, M. Böhm und J. Sauer, *Chem. Ber.* **112**, 883 (1979).
- 41) H. D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauser und W. Schleker, *Chem. Ber.* **112**, 862 (1979).
- 42) J. G. Aston und G. Szasz, *J. Chem. Phys.* **14**, 67 (1946).
- 43) W. B. Smith und J. L. Massingill, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4301 (1961).
- 44) C. W. Bock, P. George, M. Trachtman und M. Zanger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 26.
- 45) B. Eisler und A. Wasserman, *J. Chem. Soc.* **1953**, 979.
- 46) P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich, A. S. Wingrove, J. S. Swenton, L. K. Montgomery und B. D. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2049 (1968).
- 47) Ya. D. Samuilov, L. F. Uryadova, B. N. Solomonov und A. I. Kononov, *J. Org. Chem. USSR* **11**, 1931 (1975).
- 48) E. C. M. Chen und W. E. Wentworth, *J. Chem. Phys.* **63**, 3183 (1975).
- 49) R. Kasten, Univ. Essen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 50) M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, *The PMO-Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975.
- 51) R. Sustmann, A. Ansmann und F. Vahrenholt, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8099 (1972).
- 52) R. Sustmann und F. Vahrenholt, *Theor. Chim. Acta* **29**, 305 (1973).
- 53) N. D. Epiotis und S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 9 (1978).
- 54) P. D. Bartlett, *Q. Rev., Chem. Soc.* **24**, 473 (1970).
- 55) R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **10**, 117, 199 (1977).
- 56) R. A. Carboni, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 877 (1963).
- 57) B. C. McKusick, Privatmitteilung.
- 58) R. L. Frank, R. D. Emmick und R. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2313 (1947).
- 59) C. F. H. Allen und A. Bell, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, 312 (1955).
- 60) W. J. Bailey und H. R. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4780 (1953).
- 61) H. Hopff und A. K. Wick, *Helv. Chim. Acta* **44**, 380 (1961).
- 62) C. S. Marvel und G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 448 (1959).
- 63) A. C. Cope, in *Org. React. Vol. XI*, 317 (1960); E. P. Kohler, M. Tishler, H. Potter und H. T. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1057 (1939).
- 64) G. Manecke, G. Ramlow und W. Storck, *Chem. Ber.* **100**, 836 (1967).
- 65) L. W. Butz, E. W. J. Butz und A. M. Gaddis, *J. Org. Chem.* **5**, 171 (1940).
- 66) J. C. H. Hwa, P. L. de Benneville und H. J. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2537 (1960).

- 67) C. W. Spangler und G. F. Woods, *J. Org. Chem.* **28**, 2245 (1963).
68) R. T. O'Connor und L. A. Goldblatt, *Anal. Chem.* **26**, 1726 (1954).
69) G. Meier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **76**, 1016 (1943).
70) A. A. Petrov, *Acta Univ. Voronegiensis* **8**, Nr. 4, 68 (1935) [*Chem. Zentralbl.* **1937/I**, 1920].
71) O. Grummitt und E. J. Becker, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, 771 (1967).
72) G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954).
73) C. S. Marvel und R. G. Woolford, *J. Org. Chem.* **23**, 1658 (1958); H. Normant in R. A. Raphael, E. C. Taylor und H. Wynberg, *Advances in Organic Chemistry*, Bd. II, S. 1, Interscience Publishers, Inc., New York 1960; D. Seyferth und F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 515 (1957).
74) B. B. Corson, *Org. Synth. Coll. Vol. II*, 229 (1966).
75) H. Meister, *Chem. Ber.* **96**, 1688 (1963).
76) Dissertation H. Wiest, Univ. München 1963.
77) W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little und C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2783 (1958).
78) C. A. Stewart, *J. Org. Chem.* **28**, 3320 (1963).