

Thermische Spaltung von Diels-Alder-Addukten, 1. Mitt.

Von

R. Riemschneider und E. Becker

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem¹

(Eingegangen am 2. November 1959)

Retrodien-Zerfallstemperaturen einiger Diels-Alder-Addukte werden ermittelt. Die Spaltung der Addukte wurde in Anwesenheit eines hochsiedenden thermostabilen Zusatz-Diens durchgeführt. Die aus dem Reaktionsgemisch möglichst rasch entfernte Dien-Komponente wurde als Maleinsäureanhydrid-Addukt identifiziert.

Den Anstoß für systematische Untersuchungen über die thermische Spaltung von *Diels-Alder*-Addukten gaben Versuche² über den Nachweis des Retrodien-Zerfalls von Hexachlordicyclopentadien, $C_{10}H_6Cl_6$ (I): Isolierung des Adduktes $C_{15}H_6Cl_{12}$ (II) aus dem durch Erhitzen von I auf 320° erhaltenen Reaktionsprodukt: Nicht umgesetztes I fungierte als Philodien gegenüber dem beim Retrodien-Zerfall von I frei werdenden Hexachlorcyclopentadien, C_5Cl_6 (III). Dieses Ergebnis stellt einen Spezialfall dar, der der besonderen Reaktionsfähigkeit von III gegenüber ungesättigten Verbindungen sowie der ausgezeichneten Thermostabilität von III³ zuzuschreiben ist. Untersuchungen über den thermischen Zerfall von *Diels-Alder*-Addukten werden jedoch ganz allgemein möglich sein, wenn die thermische Spaltung eines Adduktes — zum Abbinden des frei werdenden Philodiens — in Gegenwart eines geeigneten zweiten sehr thermostabilen Diens durchgeführt und wenn für eine schnelle und weitgehende Entfernung der frei werdenden Dien-Komponente aus dem Reaktionsgemisch gesorgt wird. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt des hinzugefügten Diens müssen höher liegen als die für die Spaltung der Addukte benötigten Temperaturen. Das oben erwähnte Hexachlorcyclopentadien kommt wegen seines verhältnismäßig niedrigen Siedepunktes (236°) als Zusatz-Dien nicht in Frage; im allgemeinen liegen die Zerfallstemperaturen von Addukten über 250°⁴. Orientierungsversuche

¹ Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

² R. Riemschneider, Chem. Ber. **89**, 2697 (1956).

³ III dimerisiert sich normalerweise nicht. Vgl. Mh. Chem. **91**, 22 (1960).

⁴ Z. B. O. Diels und K. Alder, Ann. Chem. **460**, 98 (1928); E. R. Littmann, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 586 (1935); O. Diels und K. Alder, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 554 (1929).

aus dem Jahre 1955 ergaben, daß vor allem das bei 350° siedende trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien⁵ als Zusatz-Dien in Betracht kommt. Entsprechende Versuche mit einer Anzahl von *Diels-Alder*-Addukten aus cyclischen und acyclischen Dienen und Maleinsäureanhydrid (Tab. 1 und 2) haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Die aus cyclischen Dienen und Maleinsäureanhydrid synthetisierten Addukte (Tab. 1) lassen sich besser spalten als die aus acyclischen Dienen erhaltenen (Tab. 2). Die größere Instabilität der Addukte der Tab. 1 hängt vor allem damit zusammen, daß sie an den Additionszentren mehrfach substituiert sind und daß endocyclische Systeme an sich größeren Energieinhalt besitzen. Das Addukt aus Cyclohexadien und Maleinsäureanhydrid (Tab. 1, lfd. Nr. 1) ist stabiler als das α -Terpinen-Maleinsäureanhydrid-Addukt (Tab. 1, lfd. Nr. 3) mit höherer Substitution der Additionszentren. Hierher gehört auch die Beobachtung, daß die Alkylmaleinsäureanhydrid-Addukte leichter gespalten werden können als die Addukte aus unsubstituiertem Maleinsäureanhydrid und Dienen⁶. Die an beiden Additionszentren substituierten Addukte aus acyclischen Dienen und Maleinsäureanhydrid können ebenfalls leichter gespalten werden (Tab. 2, lfd. Nr. 7, 8) als monosubstituierte (Tab. 2, lfd. Nr. 1, 4, 5, 6) oder unsubstituierte (Tab. 2, lfd. Nr. 11). Die Doppelbindungsregel⁷ ist nach wie vor erfüllt; besonders interessant sind in diesem Zusammenhang die Beispiele Tab. 1, lfd. Nr. 5, 7 bzw. 6, 8: Spaltungsreaktion(en) in anderer Richtung bei 7 und 8 unter dem Einfluß der zweiten Doppelbindung. cis-ständige Substitution beeinflusst den thermischen Zerfall der acyclischen Addukte ungünstig. cis-trans-Beispiele sind: Tab. 2, lfd. Nr. 1, 2; 3, 5; 7, 9; 8, 10.

Experimenteller Teil

*Thermische Spaltung von Diels-Alder-Addukten*⁸. Apparat: 75 ccm-Kolben mit Einwurfvorrichtung (Kolbenboden mit Glasperlen bedeckt), Ableitung zur Vorlage und Kühlfalle. Der Kolben wurde so erhitzt, daß das Thermometer in den Glasperlen die gewünschte Temperatur zeigte. Während ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur ging, wurden durch die Einwurfvorrichtung 15–30 g eines Gemisches von Addukt und trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien⁵ in kleinen Portionen eingetragen. Das Gemisch enthielt 15–20% mehr trans, trans-1,4-Diphenyl-butadien als zur Umsetzung der bei 100proz. Spaltung zu erwartenden philodienen Komponente erforderlich ist. Die in der Vorlage gesammelten Spaltprodukte wurden abgetrennt, getrocknet und an einer geeigneten Kolonne fraktioniert. Zur weiteren Identifizierung der erhaltenen Diene wurden diese in die bekannten Maleinsäureanhydrid-Addukte übergeführt (Mischschmp. mit Ausgangsaddukten)⁹.

⁵ R. Kuhn und A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 98 (1928).

⁶ R. Riemschneider und E. Rauch, unveröffentlicht.

⁷ O. Schmidt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 62 (1935); H. Staudinger und A. Rheiner, *Helv. chim. Acta* **7**, 24 (1924).

⁸ In Anlehnung an eine für die Spaltung von $C_{10}H_6Cl_6$ ausgearbeitete Vorschrift².

⁹ Literatur bei M. C. Klotzel, *Org. React.* **IV**, 1 (Tab. 3–7); 1949.

Tabelle 1. Spaltung von mit den Resten X substituierten 3,6-endo Y-1,2,3,6-Tetrahydro-phthalsäureanhydriden in Gegenwart von Diphenylbutadien

Lfd. Nr.	X	Y	Spaltungstemp. °C	Isoliertes Dien		Identifiziert als Maleinsäurean- hydrid-Addukt vom Schmp. °C
				Ausb. %*		
1	—	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	310—325	Cyclohexadien	35	148
2	—	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	250—260	Norcaradien	70	
3	3-CH ₃ , 6-CH(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	270—300	α-Terpinen **	55	68
4	4-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	280—310	α-Phellandren ***	45	120—122
5	4-CH ₃ , 5-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	280—310	2-Methyl-p-menthadien	50	69
6	4-CH ₃ , 5-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{HC}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	280—310	2-Äthyl-p-menthadien	45	45
7	4-CH ₃ , 5-CH ₃	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	280—310	2-Methyl-p-menthatrien	7	80
8	4-CH ₃ , 5-C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	280—310	2-Äthyl-p-menthatrien	5	

* Nach Rektifikation an einer Kolonne.

** β-Terpinen-haltig.

*** p-Cymol-haltig.

Tabelle 2. Spaltung von X-substituierten cis-1,2,3,6-Tetrahydro-phthalsäureanhydriden in Gegenwart von Diphenylbutadien

Lfd. Nr.	X	Spaltungstemp. °C	Isoliertes Dien	Ansb. % *	identifiziert als Maleinsäureanhydrid-Addukt vom Schmp. °C
1	trans-3-CH ₃	310—350	Piperylen	7	61
2	cis-3-CH ₃	bis 360	—	—	—
3	cis-3-C ₃ H ₇	bis 350	—	—	—
4	trans-3-C ₂ H ₅	300—330	1-Äthyl-butadien	14	54
5	trans-3-C ₃ H ₇	300—330	1-Propyl-butadien	5	—
6	trans-3-C(CH ₃) ₃	315—350	trans-1-tert. Butyl-butadien	7	130
7	trans-3-CH ₃ , trans-6-CH ₃	290—310	trans, trans-1,4-Dimethyl-butadien	35	95
8	trans-3-CH ₃ , trans-6-C ₂ H ₅	290—310	trans, trans-1-Methyl-4-äthyl-butadien	30	—
9	cis-3-CH ₃ , trans-6-CH ₃	310—350	1,4-Dimethyl-butadien **	8	57
10	cis-3-CH ₃ , trans-6-C ₂ H ₅	310—350	1-Methyl-4-äthyl-butadien **	6	—
11	4-CH ₃ , 5-CH ₃	290—310	2,3-Dimethyl-butadien	20	82

* Nach Rektifikation an einer Kolonne.

** Nicht mehr stersich einheitlich.