

EINFLUSS VON LEWIS-SÄUREN AUF DAS ENDO-EXO-VERHÄLTNIS
BEI DIELS-ALDER-ADDITIONEN DES CYCLOPENTADIENS

J. Sauer und J. Kredel

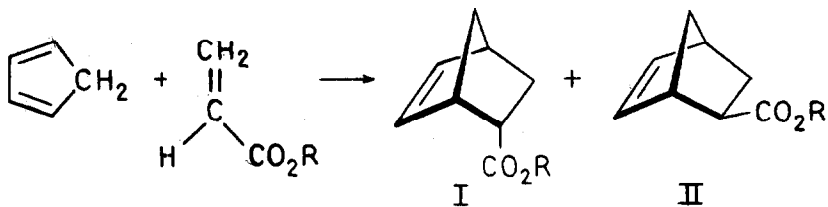
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 29 November 1965)

P. Yates und P. Eaton (1) entdeckten, daß Lewis-Säuren die Geschwindigkeit von Diels-Alder-Reaktionen erheblich erhöhen. Andere Autoren (2) beobachteten das gleiche Phänomen. Im System 9.10-Dimethylantracen/Fumar- bzw. Maleinsäuredimethylester liegen bei 20° die Beschleunigungsfaktoren in Methylenchlorid als Solvens mit $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als Lewis-Säure oberhalb 1 000 (3). Lewis-Säuren erhöhen nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit von Dienadditionen, sondern nehmen auch Einfluß auf das Verhältnis der strukturisomeren Diels-Alder-Addukte, die aus einer Vereinigung unsymmetrischer Diene und Dienophile resultieren (4).

Bei Versuchen zur partiellen asymmetrischen Synthese mit Hilfe von Diels-Alder-Additionen (5) studierten wir die Addition von Acrylsäure-(-)-menthylester an Cyclopentadien. Das Verhältnis I : II (R = (-)Menthyl) folgt bei Variation des Lösungsmittels näherungsweise der Solvens-Skala nach J.A. Berson (6) (Tab. 1, Vers. 1-6). Eine Temperatursenkung begünstigt 1

TABELLE 1

Einfluß von Solvens und Katalysator auf das Verhältnisendo:exo-Addition

Vers. Nr.	Solvens	Temp. °C	Mol % Katalys.	% Ausb.	% I (endo)	% II (exo)
R=(-)Menthyl -----						
1	Triäthylamin	35	-	97	73	27
2	Dioxan	35	-	100	75	25
3	1.2-Dimethoxyäthan	35	-	99	76	24
4	Aceton	35	-	100	76	24
5	Methylenchlorid	35	-	100	78	22
6	Methanol	35	-	100	83	17
7	Methylenchlorid	0	-	63	84	16
8	"	0	47	84	93	7
9	"	-70	47	67-81	97	3
10	"	-70	10	41	97	3

R=CH₃ -----						
11	Methylenchlorid	0	-	22-51	82	18
12	"	0	10	79-91	96	4
13	"	-70	5	50-54	98	2
14	"	-70	10	67-72	99	1
15	"	-70	25	62-77	99	1

im Gemisch (Tab. 1, Vers. 5 und 7). Einen wesentlich stärkeren Einfluß entfaltet ein Zusatz von $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Tab. 1, Vers. 7 und 8); bei -70° liegt das endo-Addukt I (R=(-)Menthyl) zu 97 % im Stereoisomerengemisch vor, die Menge der anwesenden Lewis-Säure hat keinen Einfluß auf das Verhältnis I:II. Ein Zusatz von Lewis-Säure beschleunigt also die Diels-Alder-Reaktion und macht sie gleichzeitig hinsichtlich des auftretenden Stereoisomerengemisches selektiver.

Es handelt sich dabei offensichtlich um ein allgemeingültiges Phänomen; dies beweisen die Versuche 11-15 der Tabelle 1 (Additionen von Acrylsäuremethylester). Bei -70° kann man praktisch reine endo-Verbindung I (R= CH_3) gewinnen. Die katalysierten Reaktionen lassen sich selbst bei -70° innerhalb 1-2 Stunden durchführen (100 mmol Dienophil, 3-4 Moläquivalente Dien werden im angegebenen Zeitraum zugetropft, 200-300 ccm Methylenchlorid). Die unkatalysierte Reaktion ist dagegen unter vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen bei 0° nach 17 bzw. 67 Stunden erst zu 22 bzw. 51 % abgelaufen. Daß es sich dabei um kinetisch kontrollierte Reaktionen handelt, zeigt die Unabhängigkeit des Isomerenverhältnisses I:II von der Gesamtausbeute I+II; gaschromatographisch reines II (R= CH_3) wird unter den Reaktionsbedingungen nicht zu I (R= CH_3) umgewandelt.

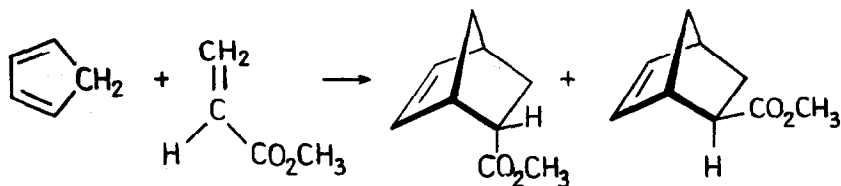
Tabelle 2 (Versuche 1-5) illustriert, daß auch andere Lewis-Säuren den gleichen Einfluß auf die Reaktion ausüben. Unter Standardbedingungen (Methylenchlorid, 0° , 10 Mol % Katalysator bezogen auf Acrylsäuremethylester, 3-4 Moläquivalente Dien pro Dienophil) erhält man im Mittel 96 % I und 4 % II

(jeweils $R=CH_3$). $AlCl_3$ in Nitromethan hat den gleichen Effekt (Tab. 2, Vers. 6).

TABELLE 2

Einfluß von Lewis-Säure-Katalysatoren auf das Verhältnis

endo:exo-Addition



Vers. Nr.	Katalysator	% Ausbeute I+II*	% I*	% II*
1	-	22-51	82	18
2	$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	66	97	3
3	$AlCl_3 \cdot O(C_2H_5)_2$	79-91	98	2
4	$SnCl_4$	67-79	95	5
5	$TiCl_4$	80	95	5
6	$AlCl_3$ in CH_3-NO_2	50	96	4

* $R=CH_3$

Die Analyse der anfallenden Isomerenmische I+II erfolgte mit Hilfe der analytischen Gaschromatographie ($R=(-)$ Menthyl: Carbowax-Dioleat 4000, bzw. nach Reduktion mit $LiAlH_4$ zu den Methylcarbinolen: Polyäthylenglykol 4000; $R=CH_3$: Polyäthylenglykol 4000; Fehlergrenze 1 %).

Die Katalyswirkung der Lewis-Säuren dürfte auf eine Komplexbildung mit der Carbonylfunktion der Acrylsäureester zu-

rückzuführen sein (3). IR-Untersuchungen in Methylenchlorid als Solvens mit Acrylsäure-(-)-menthylester und -methylester zeigten, daß die normale Carbonylabsorption bei 1710-1720/cm nach Zugabe von Lewis-Säure ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 , TiCl_4) schwächer wird, gleichzeitig treten längerwellige Absorptionsbanden zwischen 1560-1640/cm auf. Molarer Zusatz von $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ hat keinen Einfluß auf die IR-Carbonylabsorption.

Der Einfluß von Lewis-Säuren auf das Verhältnis der bei der Umsetzung unsymmetrischer Diene und Dienophile resultierenden Gemische stereoisomerer und strukturisomerer Diels-Alder-Addukte wird zur Zeit eingehend untersucht. Eine Deutung der in Tab. 1 und 2 gebotenen Resultate erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt gemeinsam mit der Diskussion von Resultaten zur partiellen asymmetrischen Synthese mit Hilfe von Diels-Alder-Additionen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei an dieser Stelle für eine großzügige Sachbeihilfe aufrichtig gedankt.

LITERATUR

- (1) P.Yates und P.Eaton, J.Amer.chem.Soc. 82, 4436 (1960).
- (2) Z.B. G.J.Fray und R.Robinson, J.Amer.chem.Soc. 83, 249 (1961). H.Jahn und P.Goetzky, Z.Chem. 2, 311 (1962); C.A., 58, 5526 g (1963). T.Inukai und M.Kasai, J.Org.Chemistry 30, 3567 (1965).
- (3) J.Sauer, D.Lang und H.Wiest, Chem.Ber. 97, 3208 (1964).
- (4) E.F.Lutz und G.M.Bailey, J.Amer.chem.Soc. 86, 3899 (1964).
- (5) Diplomarbeit J.Kredel, Universität München 1965; Versammlungsbericht der Hauptversammlung Deutscher Chemiker in Bonn 1965, Angew.Chem. im Druck. S.a. H.M.Walhorsky,

- L.Barash und T.C.Davis, Tetrahedron 19, 2333 (1963).
- (6) J.A.Herson, Z.Hamlet und W.A.Mueller, J.Amer.chem.Soc.
84, 297 (1962).