

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

72. Jahrgang · Nr. 7/8 Seite 219–286 · 21. April 1960

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT „DIE CHEMIE“

## Zur Entwicklung der Dien-Synthese

Kurt Alder zum Gedächtnis

1950 verlieh die Königlich Schwedische Akademie der Wissenschaften als Trägerin der Stiftung *Alfred Nobels* den Preis für Chemie an *Otto Diels* und *Kurt Alder*. Sie fand damit einen Fortschritt auf dem Gebiete der organisch-chemischen Arbeitsmethodik der Auszeichnung wert, der als Dien-Synthese seit mehr als 20 Jahren zu einem unentbehrlichen Instrument der präparativen organischen Chemie geworden ist.

Schon *Albrecht* hat 1906 beobachtet, wie außerordentlich leicht Cyclopentadien Chinon addiert. Das Verhalten des Cyclopentadiens ist charakterisiert einmal durch die Anwesenheit zweier miteinander konjugierter Doppelbindungen, zum andern durch die große Beweglichkeit seiner H-Atome in der Methylen-Gruppe. Für die Anlagerung dieses Kohlenwasserstoffes an Chinon wurden seinerzeit drei Möglichkeiten (1–3) in Betracht gezogen (vgl. S. 220).

Als es später gelang, bei der Umsetzung von Cyclopentadien mit Dimethyl-keten (I) die gegenseitige Aufrichtung von zwei Doppelbindungen und die Bildung eines viergliedrigen Ringes (II) nachzuweisen, lag es nahe, auch die übrigen unter Aufrichtung von C–C-Bindungen vor sich gehenden Additionen in das gleiche Schema einzuordnen. Es hat sich erst sehr viel später herausgestellt, daß die Vierring-Bildung ein Reservat der Ketene ist (vgl. Formeln S. 220).

Freilich ließen schon damals andere Vorgänge einen Reaktionsverlauf nach 3. als möglich erscheinen. So geht die Anlagerung von Azodicarbonsäure-dimethylester nachweislich nach Schema 3 vor sich, doch werden hier keine C–C-, sondern C–N-Bindungen aufgerichtet. Die Diperten-Synthese nach *Wallach* aus dem Jahre 1885 wurde Jahrzehnte lang als ein Einzelfall angesehen (vgl. S. 220).

Erst 1920 gelang v. *Euler* als weiterer Beitrag dieser Art die Addition von zwei Molekülen Isopren an Chinon. Dieser Vorgang erhielt schon damals die richtige, wenn auch noch unbewiesene Formulierung (vgl. S. 220).

Erst ein idealer Sonderfall ließ die allgemeinere Erscheinung erkennen. Der Übergang vom Cyclopentadien zum Prototyp der Diene, dem Butadien, sowie der bedeutungsvolle Schritt vom Chinon zum Maleinsäure-anhydrid, dem später diejenigen zur Acrylsäure, zur Fumarsäure, zum Acrolein usw. folgten, ist das Verdienst *O. Diels* und *K. Alders*. Dieser Schritt führte zur Auffindung des Prinzips der Dien-Synthese.

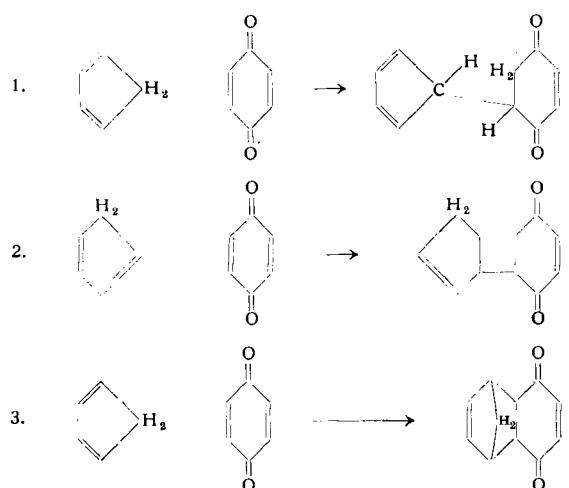
*Kurt Alder* wurde am 20. Juni 1958 mitten aus einem unermüdlichen Schaffen nach kurzer, schwerer Krankheit jäh herausgerissen. *Alder*, am 10. Juli 1902 als Sohn eines Lehrers in Königshütte in Oberschlesien geboren, verbrachte seine Jugend im ober-schlesischen Industriegebiet, bis die politischen Verhältnisse nach dem ersten Weltkrieg seine Familie zwangen, die Heimat zu verlassen. Er begann in Berlin sein Chemiestudium, das er später in Kiel fortsetzte und mit der Promotion zum Dr. phil. beendete. Seine Dissertation bei Prof. *Otto Diels* trug den Titel: „Über die Ursachen der Azoester-Reaktion“. Im Anschluß daran blieb er zunächst als Stipendiat und später als Assistent am Kieler Institut. Die philosophische Fakultät der Universität Kiel erteilte *Alder* 1930 die *venia legendi* für das Fach Chemie. 1934 folgte seine Ernennung zum außerplanmäßigen Professor. Zwei Jahre später verließ er Kiel und trat die Stelle eines Abteilungsvorstandes im wissenschaftlichen Laboratorium der IG.-Farbenindustrie, Werk Leverkusen, an. 1940 wurde er von dort als ordentlicher Professor und Direktor des Chemischen Institutes an die Universität Köln berufen, deren Lehrkörper er bis zu seinem Tode angehörte. Einem Ruf an die Universität Berlin im Jahre 1944 sowie einem späteren (1950) an die Universität Marburg-L. ist er nicht gefolgt.

In Anerkennung seiner von großer Verantwortung getragenen Arbeit als Lehrer und Forscher erhielt er 1938 die Emil-Fischer-Gedenkmünze des Vereins Deutscher Chemiker und wurde 1939 Mitglied der Kaiserlich-Leopoldinisch-

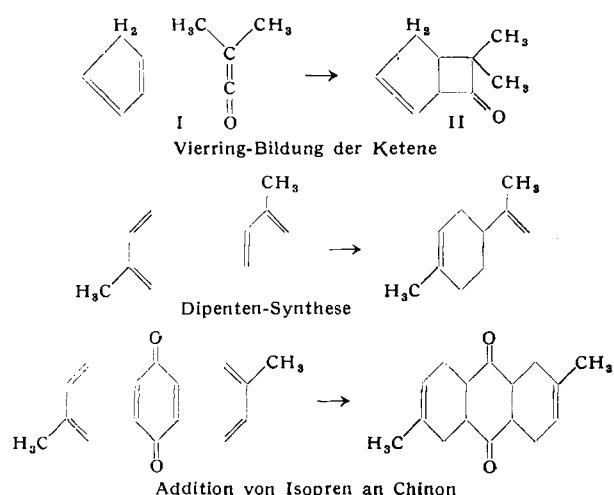


Photo: E. Retzlaff, Leverkusen

Karolingischen Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle. Der Verleihung des Nobelpreises im Jahre 1950 ging die Ernennung zum Ehrendoktor der Medizinischen



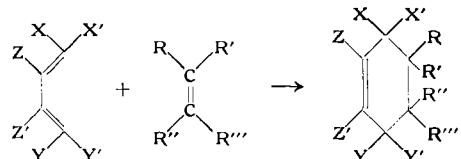
Fakultät der Universität voraus. Anlässlich einer Vortragsreise durch Spanien wurde er 1952 Ehrenmitglied der Real Sociedad Espagnola de Fisica y Quimica zu Madrid und



1953 zum Ehrenrat des Consejo Superior de Investigaciones Cientificas ernannt. Die Universität Salamanca verlieh ihm 1954 den Dr. E. h. und die Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München wählte ihn 1955 zum korrespondierenden Mitglied.

### Anwendung der Reaktion

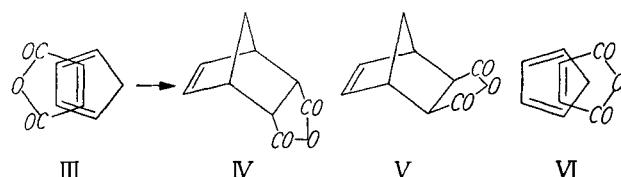
Das die Dien-Synthese kennzeichnende gemeinsame Moment ist die Bildung eines 6-gliedrigen Kohlenstoff-Ringes.



Die Substituenten  $X$ ,  $X'$ ,  $Y$ ,  $Y'$ ,  $Z$ ,  $Z'$  des Dien und  $R$ ,  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$  des Philodiens können nach Art und Größe weit variieren, ohne daß das Grundschema seine Gültigkeit verliert. Die Dien-Synthese ist ein reiner Additionsvorgang, bei dem ein Funktionswechsel von insgesamt  $6\pi$ -Elektronen stattfindet. Da die Reaktion sich nicht auf C-Atome allein beschränkt, dürfte sie einen ausgesprochen elektronen-spezifischen Charakter besitzen. Die Additionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Substituenten in Dien

und Philodien, wie langjährige systematische Untersuchungen von Alder und Mitarbeitern gezeigt haben. Die Kenntnis dieser Beziehungen bildet nicht nur die Grundlage für die theoretische Behandlung der Dien-Synthese, sondern ist zugleich Voraussetzung für ihre praktische Anwendung als analytische und präparative Methode. Auch der sog. „Retro-Dien-Zerfall“, der der Synthese inverse Vorgang, ist von der Art der Substituenten abhängig.

Es ist das große Verdienst Alders, an einem umfassenden Material die sterischen Gesetze bei der Dien-Synthese abgeleitet und geprüft zu haben. So ist die Addition von Cyclopentadien an Maleinsäure-anhydrid rein formal auf zweifache Weise möglich (III und VI), verläuft aber praktisch — wenigstens innerhalb eines großen Temperaturbereiches — aus einer „Orientierung mit maximaler Häufung der Doppelbindung beider Partner, d. h. aus einer Anordnung ihrer größtmöglichen Wechselwirkung“ (III). Das Ergebnis ist die fast ausschließliche Entstehung der sog. „endo-Form“ (IV); das „exo-Isomere“ (V) läßt sich aus dem endo-Addukt (IV) durch Umlagerung erhalten.



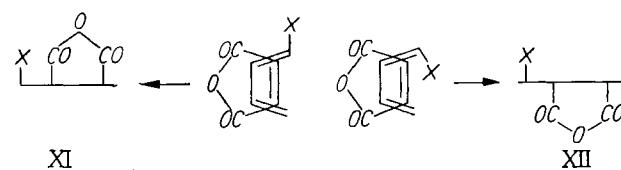
Beim Übergang vom Cyclopentadien zu den acyclischen Dienen kommen neue Momente hinzu. Butadien und seine Derivate können rein formal in zwei ebenen Konstellationen auftreten, einer „gestreckten“ (VII) und einer „gekrümmten“ (VIII), zwischen denen alle nicht planaren Übergänge denkbar sind.



Es gelang Alder und Mitarbeitern durch eine Reihe überzeugender Argumente nachzuweisen, daß die acyclischen Diene aus einer größtmöglichen Annäherung ihrer Additionszentren, d. h. in ihrer gekrümmten Konstellation (VIII) Philodiene addieren, m. a. W. sie fungieren als quasicyclische Diene und verhalten sich bei der Dien-Synthese wie die cyclischen. Da die acyclischen Diene in mehreren sterischen Formen auftreten können, ergab sich die neue Frage nach der räumlichen Lage der Substituenten in den Komponenten vor und nach der Addition im gebildeten Sechsring („cis-Prinzip und Erhaltung der Dien-Konfiguration“).



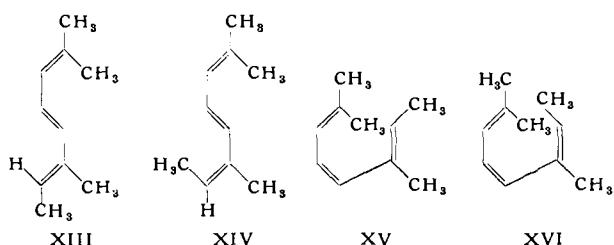
Es hat sich gezeigt, daß ein Unterschied in der Additions geschwindigkeit besteht darin, daß die trans-Form (IX) der Diene mit wesentlich größerer Leichtigkeit addiert als das cis-Isomere (X). Außerdem ist die Geschwindigkeit abhängig von Art und Größe des Substituenten  $X$ . Während das Additionsvermögen der trans-Diene ver-



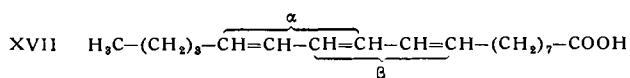
hältnismäßig wenig beeinflußt wird, nimmt es bei den cis-Formen in der Reihe  $X = \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7$  ab, um für  $X = \text{C}_6\text{H}_5$  ganz aufzuhören.

In den beiden stereoisomeren Reihen entstehen bei der Dien-Synthese auch stereoisomere Addukte. Nach den allgemeinen Regeln für cyclische Diene gibt das trans-Dien (IX) mit Maleinsäure-anhydrid die all-cis-Form (XI), während das cis-Isomere (X) in die „neo“-cis-Form (XII) übergeht. Die trans-Verbindung läßt sich durch ihre größere Additionsfreudigkeit bequem von dem sie meist begleitenden cis-Isomeren durch eine „fraktionierte Dien-Synthese“ abtrennen. Da für die Isolierung reiner trans-Kohlenwasserstoffe andere Methoden zur Verfügung stehen, war es nun möglich, beide Diene rein zu erhalten.

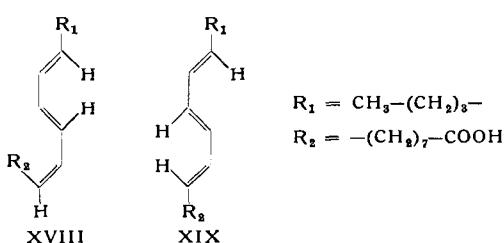
Auch Konfigurationsfragen konnten mit der Erkenntnis dieser Zusammenhänge geklärt werden. Es sei hier als Beispiel das Allo-ocimen genannt, dessen Dien-Synthese wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist. Entgegen früheren Beobachtungen von Arbusow konnte Alder auf Grund der neuen Ergebnisse zeigen, daß dem bekannten Kohlenwasserstoff von den vier möglichen sterischen Formen (XIII–XVI) die trans,trans-Konfiguration (XIII) zukommt. Ein von ihm erstmals isoliertes Isomeres besitzt sicher die trans,cis-Konfiguration (XIV), da es an den gleichen Enden des Trien-Systems, allerdings wesentlich trügerisch als die trans,trans-Verbindung, addiert.



Auf die gleiche Weise gelang es, die konfigurative Zuordnung der Eläostearinsäuren (XVII) des chinesischen Holzöles festzulegen, von denen zwei Formen existieren, eine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure. Die Produkte zeigen bei der Dien-Synthese mit Maleinsäure-anhydrid einen markanten Unterschied. Die  $\alpha$ -Säure addiert an den Enden C<sub>11</sub> und C<sub>14</sub> des Trien-Systems, während die  $\beta$ -Säure ebenso glatt an C<sub>9</sub> und C<sub>12</sub> Philodiene anlagert.

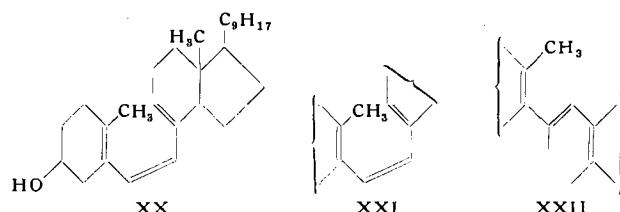


Dieser Unterschied war schon bekannt, ohne daß man die sterischen Folgerungen daraus gezogen hätte. Dazu fehlte bis dahin die Kenntnis über die Abhängigkeit der Dien-Synthese von der Konfiguration der Addenden. Nach den neuen Ergebnissen fanden auch diese Beobachtungen ihre Erklärung: die  $\alpha$ -Säure verfügt an den Zentren 11 und 14 über die optimalen Bedingungen für eine Dien-Synthese, d. h. das Dien-System besitzt in der cis-Stellung unsubstituierte H-Atome. Da alle natürlichen Fettsäuren die cis-Konfiguration der  $(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ -Gruppe aufweisen, dürfte der  $\alpha$ -Säure Formel XVIII zukommen, während die  $\beta$ -Säure das zugehörige trans-Isomere (XIX) vor-

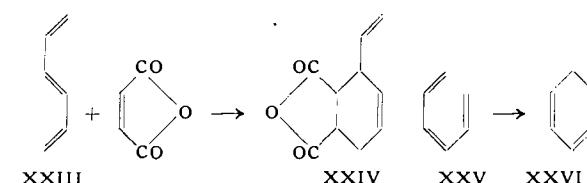


stellt. Bei der Umlagerung der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Form wird aber an C<sub>9</sub> ein neues Additionsoptimum geschaffen, an dem sich nun die Dien-Synthese abspielt.

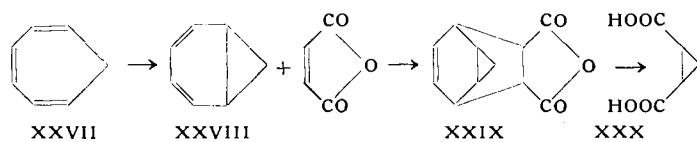
Auch die sterischen Verhältnisse am Trien-System des Tachysterins (XX) ließen sich mit Hilfe der Dien-Synthese klären. Von den beiden möglichen Formen (XXI) und (XXII) kann ihm nur diejenige mit zentraler trans-Doppelbindung (XXII) zukommen, da sie allein über ein konjugiertes System verfügt, dessen Additionszentren frei von cis-Substituenten sind.



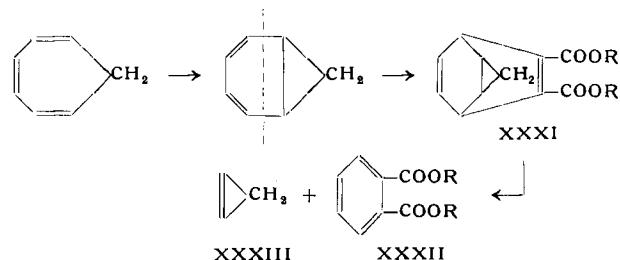
Das trans-n-Hexatrien (XXIII) verhält sich bei der Diels-Alder-Reaktion normalerweise wie ein  $\alpha$ -Vinylbutadien (XXIV). Sein cis-Isomeres (XXV) dagegen neigt dazu, durch innermolekulare Dien-Synthese in Cyclohexadien-1,3 (XXVI) überzugehen.



Eine besondere Kategorie solcher innermolekularen Dien-Synthesen bilden die intracyclischen. So erleidet z. B. das Cycloheptatrien (XXVII), bevor es mit einem Philodien in Reaktion tritt, eine Umwandlung in Norcaradien (XXVIII), ein Verlauf, der aus dem oxydativen Abbau des Adduktes (XXIX) zur Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (XXX) klar hervorgeht.

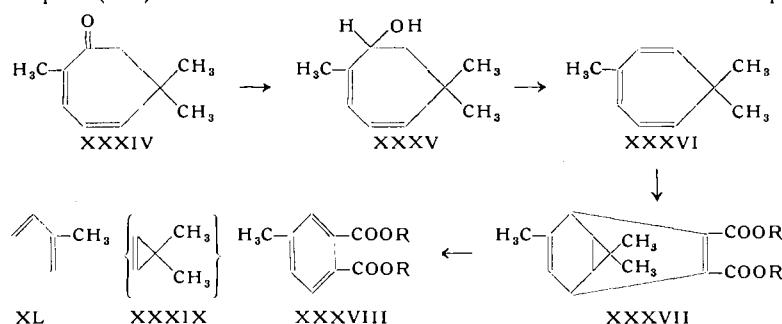


Addiert man den Kohlenwasserstoff (XXVII) an Acetylendicarbonsäure-dimethylester, so läßt sich leicht der Nachweis erbringen, daß solche Systeme als Derivate des Cyclohexadiens-1,3 reagieren. Hier wie dort tritt die „Alder-Rickert-Spaltung“ ein, eine thermische Spaltung des Adduktes (XXXI) in Olefin (XXXIII) und Phthalsäure (XXXII).

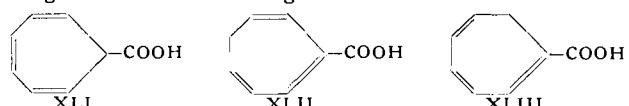


Geht man dabei von substituierten Cycloheptatrienen aus, z. B. vom 1,1,4-Trimethyl-cycloheptatrien (XXXVI), das sich verhältnismäßig bequem aus Eucarvon (XXXIV) über die Zwischenstufe des Alkohols (XXXV) gewinnen läßt, so erhält man nach der thermischen Spaltung des Acetylenester-Adduktes (XXXVII) neben der Phthalsäure

(XXXVIII) nicht das erwartete 1,1-Dimethyl-cyclopropen (XXXIX), sondern ein Umwandlungsprodukt desselben, Isopren (XL).

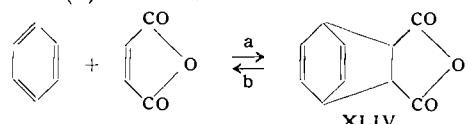


Das Verhalten der aus Norcaradien-carbonsäure entstehenden Cycloheptatrien-carbonsäuren gegenüber Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester zwang Alder und Mitarbeiter zu einer Revision der seinerzeit von Buchner vorgeschlagenen und später von Grundmann und Ottmann aufgestellten Formulierungen.

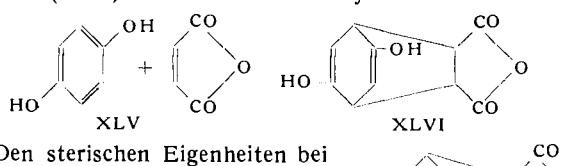


Bei der thermischen Spaltung der Acetyl-ester-Addukte erhält man aus der  $\alpha$ -Säure Hemimellith-, aus der  $\beta$ -Säure Trimellith- und aus der  $\gamma$ -Säure Phthal-säure. Der  $\alpha$ -Form kommt also die Konstitution XLI, dem  $\beta$ -Isomeren XLII und der  $\gamma$ -Säure XLIII zu.

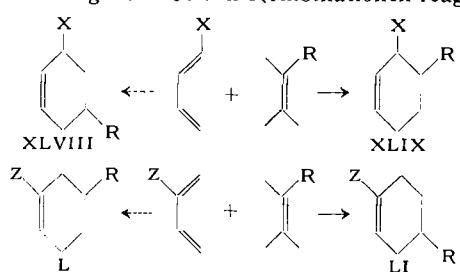
Ein Trien-System mit höchster Resonanzenergie, die die Desaktivierung der C=C-Bindung bewirkt, ist das Benzol. Als Reaktionspartner in der Dien-Synthese dürfte es nur dort brauchbar sein, wo Faktoren wirksam sind, die den Additionsvorgang (a) fördern und den inversen Retro-Dien-Zerfall (b) hemmen.



Ein solcher, das Addukt (XLIV) stabilisierender Faktor liegt in der reaktionsfördernden Wirkung der phenolischen OH-Gruppe, deren Ketisierung (XLVI  $\rightarrow$  XLVII) dem Zerfall entgegenwirkt. Japanischen Forschern gelang die Dien-Synthese am einkernigen Benzol-System mit Hydrochinon (XLV) und seinen 2,5-Dialkyl-derivaten.



Den sterischen Eigenheiten bei der Dien-Synthese sind Additionsregelmäßigkeiten struktureller Art an die Seite zu stellen. Mit einem in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung substituierten Dien kann ein unsymmetrisches Philodien im einfachsten Fall in den folgenden beiden Kombinationen reagieren:



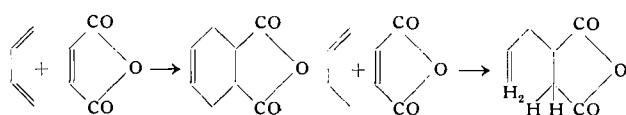
Die an solch einfachen und komplizierteren Beispielen in jüngster Zeit gewonnenen Erfahrungen lassen auch hier Selektionsphänomene sichtbar werden, nach denen im ersten Fall die Entstehung von (ortho-) XLIX, im zweiten die von para-Formen (LI) vor den meta-Verbindungen (XLVIII) bzw. (L) bevorzugt werden; die Selektivität ist dabei weitgehend unabhängig von der Art der Substituenten X, R und Z. Als Beispiel mag hier die Anlagerung von trans-Butadien-1-carbonsäure an Acrylsäure erwähnt werden (X = COOH, R = COOH). Hierbei entsteht fast ausschließlich die ortho-Form (XLIX), u. zw. nach den klassischen Regeln der Dien-Synthese die cis-ortho-Verbindung als Hauptprodukt. Diese Ergebnisse veranlassen Alder zu kritischen Aussagen über den Mechanismus der Dien-Synthese: die Gesamtbilanz der Reaktion liegt bekanntlich in einem Funktionswechsel von 6 $\pi$ -Elektronen beider Partner. Zwei von ihnen bleiben  $\pi$ -Elektronen, die übrigen vier werden zu Paaren von 2 $\sigma$ -Bindungen im entstehenden Sechsring. Vermutlich stellen die 6 bindenden Elektronen aromatischer Resonanz das auslösende Moment der Dien-Synthese vor. Dabei soll nach Alder bei der Annäherung beider Partner eine wechselseitige Entkopplung der  $\pi$ -Elektronensysteme zur Bildung des Elektronen-Sextetts stattfinden, wobei die dazu notwendige Energie aus dem Gewinn an Resonanzenergie bestritten wird. Demnach müßte zwischen dem Ausgangs-(LIII) und Endstadium (LV) der Dien-Synthese als Zwischenprodukt ein komplexes, labiles Gebilde (LIV) eingeschaltet sein, das Alder „Orientierungskomplex“ nennt und folgendermaßen formuliert:

LIII      LIV      LV

Die Dien-Synthese wäre demnach ein „krypto“-radikalischer Vorgang, bei dem alle die Faktoren eine Rolle spielen, welche für die Entkopplung von Elektronenpaaren verantwortlich sind.

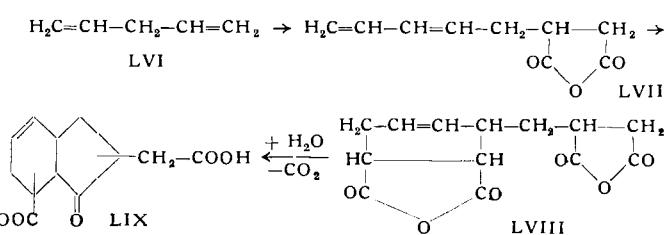
### Die En-Synthese

Bei Temperaturen über 150 °C kann auch der Wasserstoff an den Additionsvorgängen teilnehmen, wobei die C-H-Bindung die Funktion einer C-C-Bindung übernimmt. An die Stelle der Dien-Synthese tritt die mit ihr verwandte und nach Alder „En“-Synthese genannte indirekt substituierende Addition:



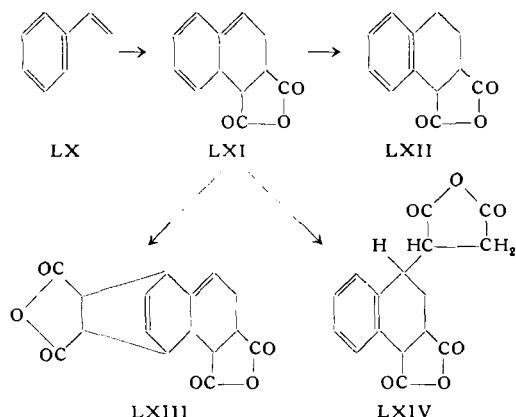
Hierbei findet anstatt des Ringschlusses beim Dien eine Dislokation des Wasserstoffes aus dem Bereich des Ens in denjenigen des Philodiens statt, d. h. das Philodien wird zum H-Acceptor; die verbleibende Doppelbindung nimmt in beiden Fällen die gleiche Lage ein.

Unter gewissen konstitutiven Voraussetzungen der Reaktionspartner können beide Reaktionsformen nebeneinander bzw. nacheinander ablaufen, was z. B. beim Divinylmethan (LVI) der Fall ist:



Das Additionsprodukt (LVIII) erleidet in diesem Falle eine zusätzliche innermolekulare Ketonisierung (LIX). Die in der Patentliteratur beschriebenen technisch wichtigen „Maleinatöle“ sind Umsetzungsprodukte von Maleinsäure-anhydrid mit Linol- bzw. Linolen-säure, die beide Divinylmethan-Struktur besitzen. Es ist sicher, daß sich bei diesen Additionen analoge Vorgänge abspielen.

Auch die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an Styrol (LX) stellt eine Kombination von Dien- und En-Synthese vor; lediglich die Reihenfolge der Prozesse ist umgekehrt wie dort. Durch eine Dien-Synthese entsteht zuerst das Addukt (LXI), bei dem die Bedingungen für eine nachfolgende En-Synthese äußerst günstig sind, da einerseits das zu verlagernde H-Atom durch die Nachbarsstellung zweier Doppelbindungen gelockert und andererseits die indirekt substituierende Addition mit der Restitution eines Benzol-Kernes (LXIV) verbunden ist.



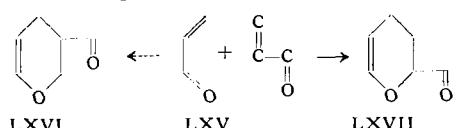
Dies ist aber nicht der einzige Vorgang, der sich bei der Umsetzung von Styrol mit Maleinsäure-anhydrid abspielt, vielmehr kann das Primärprodukt (LXI) drei Wege zu seiner Stabilisierung beschreiten:

1. Mit einem zweiten Mol Maleinsäure-anhydrid tritt Addition nach dem von Wagner-Jauregg vorgeschlagenen Schema (LXIII) ein.
2. Die Stabilisierung zum Benzol-Kern geschieht durch einfache Isomerisierung, wobei das Tetralin-Derivat (LXII) resultiert.
3. Durch Anlagerung eines zweiten Mols Maleinsäure-anhydrid unter Wanderung eines H-Atomes kann die rückläufige Aromatisierung durch substituierende Addition ausgelöst werden (LXIV).

Beim Styrol selbst dominiert der 3. Vorgang, während die substituierten Kohlenwasserstoffe dieser Reihe fast ausschließlich nach 1. reagieren.

### Umsetzung von Carbonyl-Verbindungen

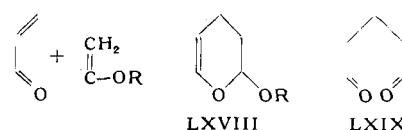
Wie Alder schon verhältnismäßig früh zeigen konnte, sind auch Systeme wie  $O=C-C=O$  und  $C=C-C=O$  befähigt, die Rolle des Dien zu übernehmen. So wurde die Dimerisation einfacher  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen (LXV) als ein nach dem Schema der Dien-Synthese vor sich gehender Vorgang erkannt, der zu Dihydro-pyran-Abkömmlingen führt.



Dabei rücken die O-Atome beider Partner in größtmögliche Nähe (LXVII) zueinander. Als cyclische Enoläther erleiden die Additionsprodukte unter dem Einfluß von Säuren eine Hydrolyse zu Oxydicarbonyl-Verbindungen.

Von anderer Seite wurde beobachtet, daß sich einfache Vinyläther an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen

ebenfalls glatt anlagern, wobei sich ausschließlich 2-Alkoxy-dihydro-pyrane (LXVIII) bilden.

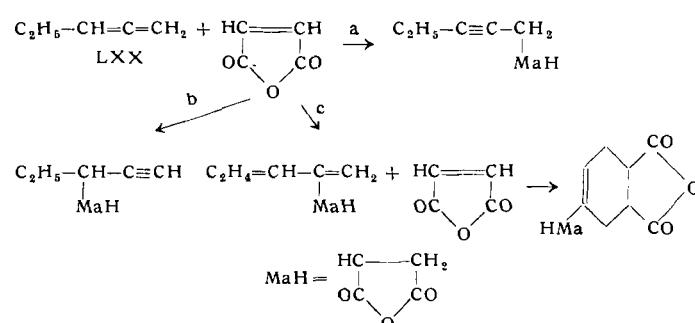


Aus ihnen lassen sich die bisher nur schwer zugänglichen aliphatischen 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen (LXIX) durch hydrolytische Spaltung der Addukte (LXVIII) gewinnen. Auch der Typus des  $\psi$ -Pelletierins ist so bequem zugänglich geworden. Da sich der Stickstoff nach bekannten Methoden leicht eliminieren läßt, eröffnet sich hier ein neuer Weg in die Cyclooctan-Reihe.

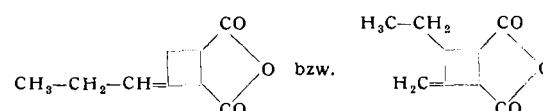
### Arbeiten über Kumulene

In den letzten Jahren seines Schaffens hat sich Alder im Zuge der Untersuchungen über die Einwirkung ungesättigter Systeme aufeinander auch den Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen zugewendet. Aus der Fülle des z.T. noch unveröffentlichten Materials seien am Beispiel des Äthyl-allens (LXX), dessen Untersuchung am weitesten fortgeschritten ist, die Verhältnisse kurz skizziert.

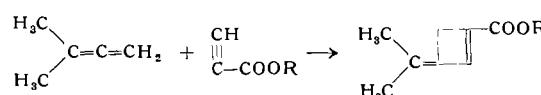
Neben den aus einer En-Synthese an  $C_1$ ,  $C_3$  oder  $C_2$  des Allen-Systems resultierenden Addukten, von denen die beiden ersten (a und b) der Acetylen-Reihe angehören, das letztere (c) ein Dien vorstellt und Anlaß zu einer nachfolgenden Dien-Synthese gibt, wurde die Entstehung von viergliedrigen Ringen beobachtet, eine für die Anlagerung des Maleinsäure-anhydrids an ungesättigte Kohlenwasserstoffe bis dahin noch nicht beobachtete Reaktionsform.



Die durch die gegenseitige Aufrichtung zweier Doppelbindungen entstehenden Cyclobutan-Derivate bilden dabei das Hauptprodukt der Reaktion.



Auch bei Verwendung anderer Philodiene wie Acrylsäure, Acrylnitril usw. überwiegt diese Reaktionsform. Bei der Umsetzung von Allenen mit Propiolsäureester entstehen fast ausschließlich Cyclobuten-Derivate. Ihre Bildung scheint ebenfalls nach strukturellen Auswahlregeln zu erfolgen, und zwar so, daß die semicyclische Doppelbindung — wenigstens in allen bisher untersuchten Fällen — diametral zur funktionellen Gruppe zu liegen kommt.



Sie können ihrerseits wiederum zu mannigfachen Reaktionen Verwendung finden.

## Darstellung von Kohlenstoff-Ringen

Die Vervollkommenung der präparativen Methoden hat es ermöglicht, in großer Anzahl Kohlenwasserstoffe mit Brücken zu synthetisieren. Ausgangspunkte für solche Verfahren bieten meist Dien-Synthesen. So ist nicht nur von Alder, sondern auch von vielen anderen eine Fülle solcher Verbindungen untersucht worden.



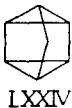
LXXI



LXXII



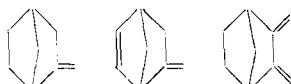
LXXIII



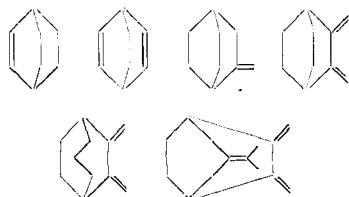
LXXIV

Bei der Anlagerung von Cyclopentadien an Äthylen erhält man den Kohlenwasserstoff LXXII, bei der an Acetylen LXXIII; der letztere erlangte als Grundstoff für die Synthese von Insektiziden Bedeutung. Von beiden führen einfache Wege zum Nortricyclen (LXXI). Es zeichnet sich ein Weg ab, um auf ähnliche Weise zum bisher noch unbekannten Tetracyclen (LXXIV) zu kommen.

Durch die Einführung des Li-alanates in die präparative organische Chemie und durch neuartige Methoden der Wasserabspaltung ist es gelungen, solche Brücken-Systeme auch mit semicyclischen Doppelbindungen herzustellen.

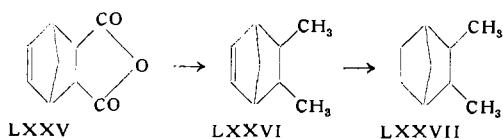


Darüber hinaus lassen sich die analogen Kohlenwasserstoffe aus Cyclohexadien, Cycloheptadien und Fulvenen auf gleiche Weise bereiten.

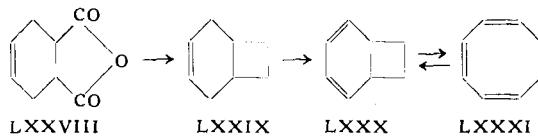


Die neuen Typen brachten Anregungen und Beiträge zur Lösung von Problemen wie Ringumstellung, stereochemische Fragen, Einfluß der Ringspannung auf das chemische und physikalische Verhalten dieser Stoffe, ihre Stabilität in Abhängigkeit von Ringspannung und Sättigungsgrad usw.

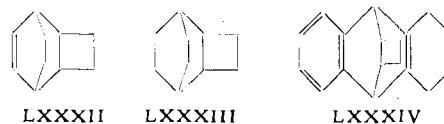
Eine andere Entwicklungsreihe hatte die Aufgabe, Addukte aus Dienen und Maleinsäure-anhydrid in neue Kohlenwasserstoffe zu überführen. So ließ sich das Additionsprodukt von Cyclopentadien an Maleinsäureanhydrid (LXXV) über verschiedene Zwischenstufen zu den Isosantenen (LXXVI) bzw. Dihydro-isosantenen (LXXVII) umwandeln.



Weiterhin ist es im Zuge dieser Arbeiten mit Hilfe anderer präparativer Methoden gelungen, die beiden benachbarten Carboxyl-Gruppen des Adduktes LXXVIII aus Butadien und Maleinsäure-anhydrid zum Cyclobutan-Ring (LXXXIX) zu schließen:



Durch Einführung einer zweiten Doppelbindung in den Kohlenwasserstoff LXXIX erhält man das bicyclische Dien LXXX, das mit dem Cyclooctatrien (LXXXI) in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht steht. Bei der Übertragung dieser Ergebnisse auf analoge Dicarbonsäuren, die sich von Ringsystemen mit eingebauter Brücke ableiten, konnten die Kohlenwasserstoffe LXXXII und LXXXIII aus Bicyclo-(2.2.2)-octan-Derivaten dargestellt werden. Sogar das Addukt aus Anthracen und Maleinsäure-anhydrid ließ sich zu einem Cyclobutan-Derivat (LXXXIV) umformen.



Durch Alders frühen Tod verliert die chemische Fachwelt nicht nur den bedeutenden Forscher, dessen wissenschaftliches Vermächtnis in mehr als 150 Publikationen in meisterhafter Weise niedergelegt ist, sondern auch den Menschen Kurt Alder, in dessen ganzer Persönlichkeit, seinem schlichten und bescheidenen Wesen sich die Würde und Wahrhaftigkeit seiner Wissenschaft verkörperte.

Schon im Frühjahr des Jahres 1958 fühlte sich Alder am Ende seiner Kräfte. Am 21. April 1958 schrieb er an den Ständigen Arbeitsausschuß für die Tagung der Nobelpreisträger in Lindau:

*„Daß meine Antwort auf die freundlichen Zeilen von Graf Bernadotte vom Dezember 1957 nicht rechtzeitig erfolgt ist, bitte ich zu entschuldigen. Mein Zögern hat leider einen betrüblichen Grund.*

*Die pausenlose und ständig wachsende Überforderung des aktiven deutschen Hochschullehrers mit immer wieder neuen Aufgaben (hoffnungslose Überfüllung der Institute, laufende Überforderung mit Prüfungen und immer komplizierter werdender Verwaltungarbeit, Mitarbeit an studentischen Förderungen wie Gebührenentfernung und Honnefer Modell usw., usw.) hat in meinem Falle nach jahrelangem Raubbau meiner Kräfte zu Erschöpfungserscheinungen geführt, die mir den dringenden ärztlichen Rat eingetragen haben, mir vorerst absolute Schonung aufzuerlegen.“*

Doch es war bereits zu spät.

M. u. W. Günzl

Eingegangen am 22. Dezember 1959 [A 10]