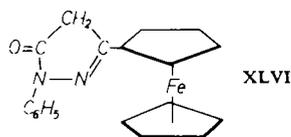


Analog wird aus β -Ketobutyrylcyclopentadienyl-mangantricarboxyl (XXXIV) mit Hydrazin beständiges, gelbes, kristallines [5-Methyl-pyrazolyl-(3)]-cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyl erhalten [124]. Carbäthoxyacetyl-ferrocen läßt sich mit Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-3-ferrocenyl-pyrazolon-(5) (XLVI) umsetzen [98].



16. Polymerisate

Nessmejanow und Mitarbeiter [5,8] erhielten bei der Friedel-Crafts-Reaktion von Dichloräthan mit Ferrocen neben unsym.-Diferrocenyläthan, Pentaäthylen-di-ferrocen und Dodekaäthylen-tetra-ferrocen (Kap. 1) eine hochpolymere Substanz, die das erste eisenorganische Elektronenaustauscherharz darstellt. Ein weiteres ferrocen-haltiges Polymerprodukt der Bruttozusammensetzung $(C_{16}H_{18}O_{1,5}Fe)_x$ entsteht nach Riemschneider und Mitarbeiter [60] bei der Dehydratisierung von 1.1'-Di-(α -hydroxy- α -methyl-äthyl)-ferrocen.

Gesteuerte Polymerisationen wurden bisher lediglich an Vinyl- und Cinnamoyl-Derivaten des Ferrocens und Cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyls erprobt. Wegen der ausgesprochenen Oxydations- und Reduktionseigenschaften der ferrocenhaltigen Polymerisate erscheint die weitere Entwicklung derartiger Elektronenaustauscher auch für praktische Zwecke recht interessant [140]. Vinyl-ferrocen kann mit Phosphorsäure, Azodiisobuttersäurenitril und $K_2S_2O_8$ zu Polymeren verschiedener Konsistenz umgesetzt werden. Außerdem gelangen Copolymerisationen mit Methylmethacrylat, Styrol, Chloropren und Formaldehyd [26]. Weitere Copolymerisationen wurden zwischen Cinnamoyl-ferrocen und Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Äthylacrylat, 1.1'-Dihydroperfluorbutylacrylat, Butadien und Isopren [137] sowie Cinnamoyl-cyclopentadienyl-mangan-tricarboxyl mit Styrol [124] ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. E. O. Fischer, bin ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, sowie für wertvolle Diskussionen und Anregungen zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 22. August 1961 [A 182]

[137] L. E. Coleman u. M. D. Rausch, J. Polymer Sci. 28, 207 (1958).

[138] E. O. Fischer, K. Öfele et al., Chem. Ber. 91, 2763 (1958).

[139] B. Nicholls u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1959, 551.

[140] B. Sansoni et al., Angew. Chem. 73, 299 (1961).

ZUSCHRIFTEN

Reaktivitätsfolge von Dienen gegenüber Maleinsäureanhydrid bei der Diels-Alder-Reaktion

Von Dr. J. Sauer, D. Lang und A. Mielert

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die kinetische Verfolgung der Addition von Maleinsäureanhydrid an Diene durch UV-spektroskopische Konzentrationsbestimmung bzw. Dilatometrie in Dioxan erlaubt erstmals, eine große Anzahl von Dienen in ihrer Reaktivität zu vergleichen; da die bis jetzt von uns untersuchten Dienophile ähnliche Reaktivitätsreihen zeigen, enthalten die Tabellen 1

Dien	$10^8 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	lg A
1. Cyclopentadien*	9 210 000	8,93	5,40
2. 9.10-Dimethylantracen	1 600 000	10,9	6,04
3. 1.2-Bis-exomethylen-cyclohexan	755 000	—	—
4. 1.1'-Bicyclopentenyl	118 000	—	—
5. 1-Methoxybutadien	84 100	—	—
6. 2-Phenylbutadien	~ 60 000	—	—
7. 1.1'-Bicyclohexenyl	39 100	—	—
8. 2.3-Dimethylbutadien	33 600	12,0	5,21
9. trans-1-Methylbutadien	22 700	—	—
10. 2-Methylbutadien	15 400	—	—
11. 2.3-Bis-exomethylen-bicyclo-(2.2.1)-heptan	14 800	—	—
12. Cyclohexadien*	13 200	12,6	5,22
13. Butadien	6 830	—	—
14. trans-1-Phenylbutadien	4 280	13,9	5,63
15. Tetracyclon	1 670	—	—
16. 2-Chlorbutadien	690	—	—
17. trans,trans-1.4-Diphenylbutadien	296	13,3	4,08
18. Hexachlorcyclopentadien*	1,14	19,1	5,80

Tabelle 1. RG-Konstanten bei 30 °C in Dioxan und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen des Maleinsäureanhydrids an Diene. (*- von Hubert Wiest gemessen).

Anthracen-Derivat	$10^5 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	lg A
1. 9.10-Dimethyl-	141 000	10,9	6,04
2. 9.10-Diäthyl-	24 200	11,9	5,84
3. 9-Methyl-	11 200	13,3	6,24
4. 9-Äthyl-	4 420	13,1	5,76
5. 9-Methoxy-	1 630	14,8	6,25
6. Anthracen	646	16,3	6,67
7. 9-Chlor-	192	16,8	6,41
8. 9.10-Dimethoxy-	191	14,8	5,29
9. 9-Brom-	152	—	—
10. 9-Phenyl-	49,0	16,7	5,74
11. 9.10-Dichlor-	~ 28	—	—
12. 9-Nitro-	5,89	18,8	5,99
13. 9-Cyano-	~ 4,2	—	—
14. 2-Dimethylamino-	1 680	14,9	6,32
15. 2-Methyl-	664	15,6	6,26

Tabelle 2. RG-Konstanten bei 130 °C in Dioxan und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen von Maleinsäureanhydrid an Anthracenderivate.

und 2 wichtige allgemeine Hinweise auf Geschwindigkeitsabläufe von Diels-Alder-Reaktionen. Unter anderem kann man aus den k_2 -Werten folgendes aussagen:

1. Die Reaktivität cyclischer und quasicyclischer Diene (Tabelle 1, Nr. 1, 2, 3) übersteigt die offenkettiger beträchtlich. Der Einfluß sterischer Faktoren ist groß (Tabelle 1, Nr. 3,11). Elektronenliefernde Substituenten im Dien beschleunigen allgemein während elektronenanziehende hemmen. Bei offenkettigen Dienen beschleunigen auch elektronenanziehende raumfüllende Liganden in Position 2, da sie die reaktionsnotwendige *cisoid*e Konformation begünstigen [1]. — 2. Die k_2 -Werte der Anthracenderivate in Tabelle 2 zeigen unerwartet hohe Abhängigkeit vom Substituenten in 9- bzw. 10-Stellung [2]; der RG-erhöhende Einfluß von Methoxylgruppen ist wegen der gestörten Koplanarität (peri-Wasserstoffe) kleiner als der von Alkylresten. Liganden in Position 2 haben nur geringen Einfluß auf die RG der Addition von Maleinsäureanhydrid (Tabelle 2, Nr. 14, 15). — 3. Die Reaktivitäts-

unterschiede der Diene werden vorwiegend von Änderungen in E_A bedingt; der extrem niedere $\lg A$ -Wert ist bemerkenswert konstant. Verbunden mit den Geschwindigkeitsphänomenen bei *cis-trans*-isomeren Dienophilen [3] und der geringen Lösungsmittelabhängigkeit werten wir unsere Ergebnisse als weiteres Argument für einen Mehrzentrenmechanismus der Diels-Alder-Addition.

Eingegangen am 27. März 1962 [Z 253]

[1] Vgl. dazu D. Craig, J. J. Shipman u. R. B. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 83, 2885 (1961).

[2] L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 77, 6284 (1955).

[3] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Z. Naturforsch., im Druck; J. Sauer, D. Lang u. H. Wiest, ebenda, im Druck.

Diels-Alder-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf

Von Dr. J. Sauer und H. Wiest

Institut für Organische Chemie der Universität München

Bei normalen Diels-Alder-Additionen erhöhen elektronenziehende Liganden im Dienophil die Reaktionsgeschwindigkeit (RG), elektronenliefernde setzen sie herab: Formal reagiert das Dienophil als elektronenarme, das Dien als elektronenreiche Komponente.

Die Werte der Tabelle 1 beweisen erstmals die Existenz von Diels-Alder-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf und beseitigen zugleich in der Literatur bestehende Unklarheiten [1]. Das Dien fungiert dabei als elektronenarme, das Dienophil als elektronenreiche Komponente.

Die Werte der Tabelle 1 erlauben folgende Schlüsse: 1. Einfache Olefine (Nr. 7, 6, 3) übertreffen Maleinsäureanhydrid bei der Addition an Hexachlorcyclopentadien; an 9.10-Dimethylantracen dagegen addiert sich Maleinsäureanhydrid

nenarme Diene und elektronenreiche Dienophile wird zur Zeit in präparativen Untersuchungen geprüft.

Eingegangen am 27. März 1962 [Z 254]

[1] Vgl. z. B. R. Riemschneider u. B. E. Grabitz, Mh. Chem., 91, 22 (1960).

[2] Unveröffentl. Versuche mit R. Wiemer, München.

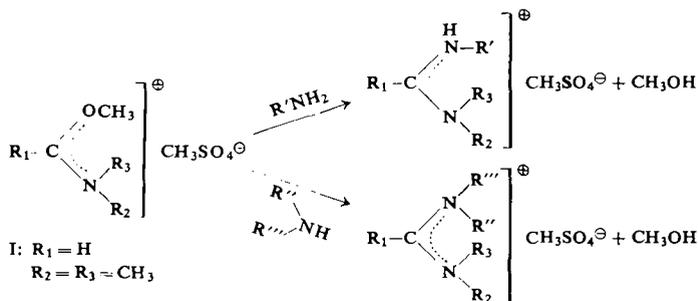
[3] Z. B. E. J. De Witt, C. T. Lester u. G. A. Ropp, J. Amer. chem. Soc. 78, 2101 (1956); I. Benghiat u. E. I. Becker, J. Org. Chemistry 23, 885 (1958).

Synthese von N,N,N'-trisubstituierten Amidinen, quartären Amidiniumsalzen und Aminalestern

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Simchen

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T.H. Stuttgart

Komplexe N,N-disubstituierter Säureamide mit Dialkylsulfaten [1] lassen sich unter milden Bedingungen mit prim.



Aminen zu N,N,N'-trisubstituierten Amidiniumsalzen [2], mit sek. Aminen zu quartären Amidiniumsalzen [3-6] umsetzen.

Dienophil	Hexachlorcyclopentadien			9.10-Dimethylantracen		$\lg A$
	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	$\lg A$	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	
1. Cyclopentadien	15 200	14,0	5,77	—	—	—
2. p-Methoxy-styrol	1 580	—	—	50,0	—	—
3. Styrol	750	15,2	5,14	70,1	17,9	5,56
4. p-Nitro-styrol	538	—	—	602	—	—
5. 2.3-Dihydrofuran	333	—	—	—	—	—
6. Norbornen	70,8	—	—	36,2	—	—
7. Cyclopenten	59,0	16,2	4,54	7,80	17,6	4,44
8. Maleinsäureanhydrid	29,1	19,1	5,80	1410000	10,9	6,04
9. α -Methylstyrol	8,2	—	—	—	—	—
10. Cyclohexen	3,0	—	—	—	—	—
11. β -Methylstyrol	$\sim 2,8$	—	—	—	—	—

Tabelle 1. RG-Konstanten und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen des Hexachlorcyclopentadiens und 9.10-Dimethylantracens bei 130 °C in Dioxan

etwa 200000-mal rascher als Cyclopenten. Während das aktivste Dienophil Tetracyanäthylen mit dem Anthracen-Abkömmling selbst bei 20 °C fast unmeßbar rasch reagiert [2], konnte es bislang an Hexachlorcyclopentadien noch nicht addiert werden. — 2. Die Konjugation der olefinischen Doppelbindung mit elektronenliefernden Liganden (Nr. 7, 5, 1 und 3, 2) fördert die Addition an Hexachlorcyclopentadien, hemmt dagegen die an 9.10 Dimethylantracen (Nr. 3, 2). — 3. Die wie bei anderen Dien-Additionen beobachtete geringe Substituentenabhängigkeit der Additions-RG [3], die extrem niederen $\lg A$ -Werte sowie der große Einfluß sterischer Faktoren (Nr. 3, 9, 11) legen auch für Dien-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf einen Ablauf über einen Mehrzentrenprozeß nahe.

Die Möglichkeit einer weiteren Ausdehnung der Dien-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf auf andere elektro-

So gibt I mit Methylamin N,N,N'-Trimethylformamidinium-methylsulfat (90%), aus dem sich in guter Ausbeute das bisher unbekannte freie Trimethylformamidin gewinnen läßt (Kp 108 °C/740; n_D^{20} 1,4490). Aus I und Dimethylamin entsteht N,N,N,N'-Tetramethylformamidinium-methylsulfat (94%). Dieses läßt sich mit Natriummethylat in ebenfalls guter Ausbeute in das äußerst reaktionsfähige Bis-dimethylamino-methoxy-methan, einen Aminalester [5], überführen (Kp 128 °C, n_D^{20} 1,4158).

