

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 Dicnophilen [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 elektronenanziehende 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-Dimethylanthracen dagegen addiert sich Maleinsäureanhydrid

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-Dimethylanthracen (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-

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. Chemie, 91, 22 (1960).

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

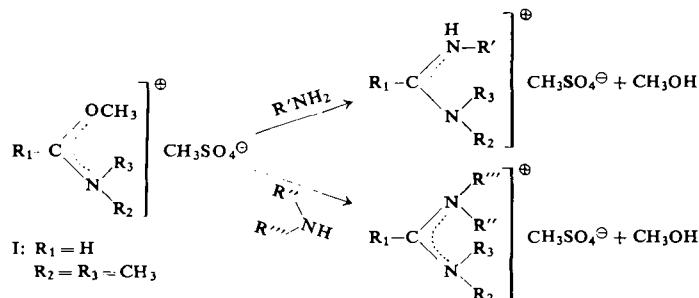
[3] Z. B. E. J. De Witt, C. T. Lester u. G. A. Ropp, J. Amer. chem. Soc. 78, 2101 (1956); I. Benghiat u. E. I. Becker, J. Org. Chemistry 23, 885 (1958).

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-Dimethylanthracen		
	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	$\lg A$	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	E_A (kcal/Mol)	$\lg A$
1. Cyclopentadien	15200	14,0	5,77	—	—	—
2. p-Methoxy-styrol	1580	—	—	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-Dimethylanthracens 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-Dimethylanthracen (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 (K_p 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 (K_p 128 °C, n_D^{20} 1,4158).

