

Diels-Alder-Reaktionen I^[1]: Präparative Aspekte

VON PRIV.-DOZ. DR. J. SAUER
INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

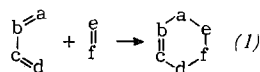
Seit fast 40 Jahren beanspruchen die nach ihren Entdeckern benannten Cycloadditionen konjugierter Diene präparatives und mechanistisches Interesse. Die fast unerschöpfliche Variierbarkeit der Komponenten dieser Einstufenreaktionen bietet Zugang zu wichtigen Verbindungsklassen. Die in diesem Aufsatz gebotene Systematik der präparativen Anwendungen berücksichtigt vorwiegend neuere Ergebnisse. Im später erscheinenden zweiten Teil des Beitrags werden die mechanistischen Aspekte der Diels-Alder-Reaktionen diskutiert.

- A) Definition und Entdeckungsgeschichte
- B) Die Dienkomponente
1. Offenkettige Diene
 2. Offenkettige Diene mit Heteroatomen
 3. Polyene
 4. 1,2-Bismethylen-cycloalkane
 5. Alicyclische Diene
 6. Cyclopentadienone
 7. o-Chinone und o-chinoide Systeme
 8. Aromaten
 9. Heterocyclen

10. Olefine und nichtkonjugierte Diene
- C) Die Dienophilkomponente
1. Offenkettige Alkene und Alkine
 2. Allene
 3. Cyclische Dienophile
 4. Cyclische Azoverbindungen
 5. Weitere Dienophile mit Heteroatomen
- D) Retro-Diels-Alder-Reaktionen
- E) Ausblick

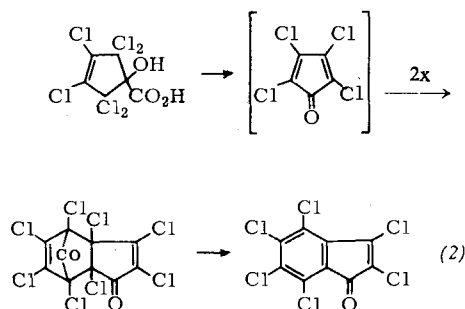
A) Definition und Entdeckungsgeschichte

Die Vereinigung konjugierter Diene mit Olefinen ist nur ein spezieller Fall des allgemeineren Reaktionsschemas der Cycloadditionen^[1]; auf Kosten zweier π -Bindungen werden bei der Bildung des sechsgliedrigen Rings (1) zwei neue σ -Bindungen geknüpft. Als weitere Beispiele



für Cycloadditionen sind Epoxydationen und Carbenadditionen, Dimerisierungen von Olefinen zu Cyclobutan-Derivaten sowie 1,3-Dipolare Additionsreaktionen zu nennen^[1,2].

Einzelne Beispiele für Dienadditionen nach dem Diels-Alder-Schema finden sich bereits in der Literatur der

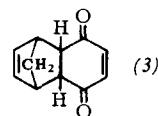


[*] Teil II erscheint in Kürze in dieser Zeitschrift.

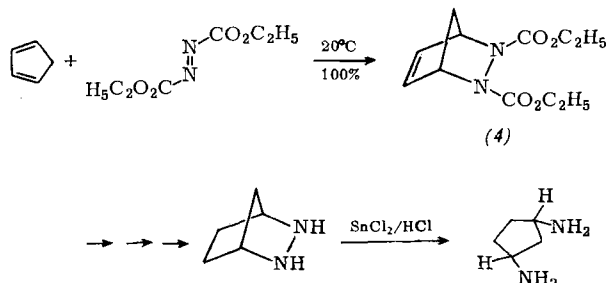
[1] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience Publishers, London 1964, S. 739.

[2] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565, 633 (1963).

Jahrhundertwende. Während Zincke^[3] die bei der Pyrolyse von 1-Hydroxy-perchlorcyclopent-3-encarbonsäure beobachtete Dimerisation des intermediär auftretenden Tetrachlor-cyclopentadienons zu Perchlorindenon (2) richtig deutete, gelang die Strukturaufklärung für das 1:1-Addukt (3) aus p-Benzochinon und Cyclopentadien erst Diels und Alder^[4]; frühere Strukturvorschläge von Staudinger (mit Cyclobutan-Struktur) und Albrecht erwiesen sich als revisionsbedürftig.



Die Struktur der 1:1-Additionsverbindung (4) aus Cyclopentadien und Azodicarbonsäureester^[5] deutete erstmals an, daß es sich bei diesen Additionsreaktionen der



[3] T. Zincke u. H. Günther, Liebigs Ann. Chem. 272, 243 (1893); T. Zincke, ibid. 296, 135 (1897); T. Zincke u. K. H. Meyer, ibid. 367, 1 (1909).

[4a] O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).

[4b] O. Diels, K. Alder, G. Stein, P. Pries u. H. Winckler, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2337 (1929).

[5] O. Diels, J. H. Blom u. W. Koll, Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925).

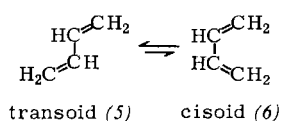
Diene um ein allgemeineres Reaktionsprinzip handelt. Die klassische Arbeit von *Diels* und *Alder*^[4a] brachte den gedanklichen Durchbruch und leitete fruchtbringende präparative und mechanistische Untersuchungen dieser Autoren ein.

Eine vollständige Erfassung des umfangreichen experimentellen Materials ist nur im Rahmen einer Monographie möglich. In dieser Übersicht sollen die bis 1955 erschienenen Sammelaufsätze [6–13, 13a, 13b] sowie ein jüngst veröffentlichter Beitrag^[1] durch Beispiele aus der neueren Literatur ergänzt werden.

B) Die Dienkomponente

1. Offenkettige Diene

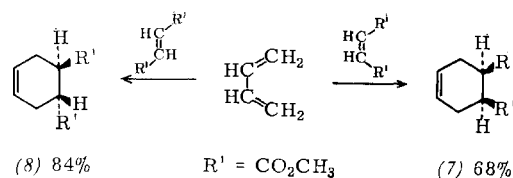
Die freie Drehbarkeit um die Einfachbindung zwischen den beiden konjugierten Doppelbindungen bietet offenkettigen Dienen die Möglichkeit, in zwei Konformationen aufzutreten. Beim Butadien und seinen einfachen Alkylderivaten überwiegt vielfach die transoide Form (5) im Konformerengleichgewicht^[14]. Zur Diels-Alder-Reaktion ist jedoch nur das cisoide Konformere (6) befähigt.



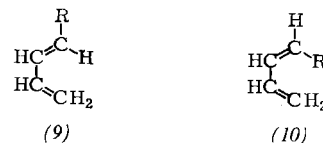
Substituenten im Butadien vermögen sowohl durch ihren elektronischen Charakter als auch durch Änderung des Konformationsgleichgewichtes die Geschwindigkeit der Sechsring-Cycloadditionen zu beeinflussen.

Durch Vereinigung von Butadien mit Malein- oder Fumarsäuredimethylester in Toluol bei 155 °C werden die cis- (7) bzw. trans-Form (8) des Cyclohexen-4,5-dicarbonsäureesters in einer stereospezifischen cis-Addition leicht zugänglich^[15].

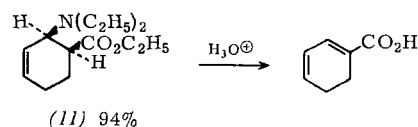
1-substituierte Butadiene sind, soweit sie die Liganden R in trans-Anordnung (9) tragen, fast ausnahmslos ver-



wendbar^[16], während die cis-Form (10) in der Regel nur mit schlechten Ausbeuten eine Diels-Alder-Reaktion eingeht.

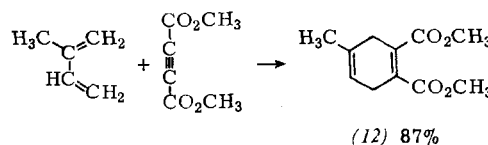


So nimmt das extrem säureempfindliche 1-Diäthylamino-butadien (9), R = N(C₂H₅)₂, Acrylsäureäthylester in Benzol bei 20 °C zum cis-1:1-Addukt (11) auf, das leicht in 2,3-Dihydrobenzoesäure übergeht^[17]. Bei

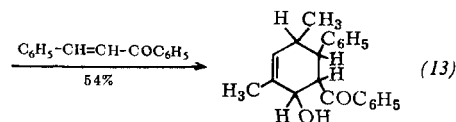
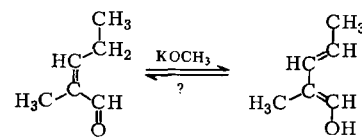


den analogen Umsetzungen der 1,4-Bis-(dialkylamino)-butadiene liefert die zweifache Amin-Eliminierung aus dem Diels-Alder-Addukt sofort das aromatische System^[18].

Zu 1,4-Dihydroaromaten, z. B. (12), gelangt man in vorzüglichen Ausbeuten, wenn man Butadiene und Dreifachbindungsdieneophile umsetzt^[19], im Beispiel bei ≈ 150 °C in Toluol.



1-Hydroxy-1,3-diene können als Tautomere der α,β-ungesättigten Aldehyde und Ketone aufgefaßt werden. Als Beispiel^[7] sei eine Reaktion des 2-Methyl-2-pentenals (2-Äthyl-1-methylacrolein) herausgegriffen; hier ließ sich das Primäraddukt (13) fassen^[20]. Die mechanistische Zugehörigkeit



[6] K. Alder in W. Foerst: Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie. Verlag Chemie, Berlin 1943, Teil I, S. 251.

[7] K. Alder in K. Ziegler: Präparative Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1953, Teil II, S. 125.

[8] K. Alder u. M. Schumacher in L. Zechmeister: Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe. Springer-Verlag, Wien 1953, Band X, S. 1.

[9] K. Alder in Experientia Supplementum II, 86 (1955).

[10] J. A. Norton, Chem. Reviews 31, 319 (1942).

[11] M. C. Kloetzel, Org. Reactions 4, 1 (1948).

[12] H. L. Holmes, Org. Reactions 4, 60 (1948).

[13] L. W. Butz u. A. W. Rytina, Org. Reactions 5, 136 (1949).

[13a] A. S. Onishchenko: Diene Synthesis. Übers. aus dem Russ. durch Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1964; beziehbar durch Oldbourne Press, London.

[13b] A. Wassermann: Diels-Alder-Reactions. Elsevier Publishing Comp., New York 1965.

[14] Beispiel: J. Gresser, A. Rajbenbach u. M. Szwarc, J. Amer. chem. Soc. 82, 5820 (1960); D. Craig, J. J. Shipman u. R. B. Fowler, ibid. 83, 2885 (1961); W. B. Smith u. J. L. Massingill, ibid. 83, 4301 (1961).

[15] A. A. Petrov u. N. P. Sopov, Samml. Arb. allg. Chem. (russ.) 2, 853 (1953); Chem. Abstr. 49, 5329 (1955).

[16] Übersicht über die Reaktionen 1-substituierter Butadiene: I. I. Gurseinov u. G. S. Vasil'ev, Russ. chem. Rev. (Engl. Übers. von Fortsch. Chem.) 32, 20 (1963).

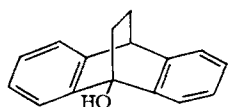
[17] S. Hünig u. H. Kahanek, Chem. Ber. 90, 238 (1957).

[18] M. F. Fegley, N. M. Bortnick u. C. H. McKeever, J. Amer. chem. Soc. 79, 4736 (1957).

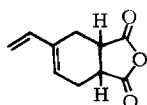
[19] Z. B. N. P. Sopov u. V. S. Miklashevskaya, J. allg. Chem. (russ.) 26, 1914 (1956); Chem. Abstr. 51, 4968 (1957).

[20] H. Meerwein, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 227 (1944).

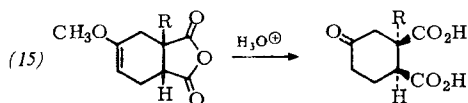
dieser Reaktionsfolge zum Diels-Alder-Schema ist allerdings noch nicht erwiesen. — Anthron konnte jüngst mit Äthylen in Gegenwart von Base in 60-proz. Ausbeute nach dem gleichen Schema zu (14) umgesetzt werden^[21].



(14)



(16)



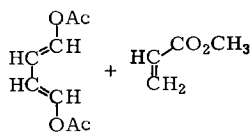
a R = H, 93%

b R = CH₃, 94%

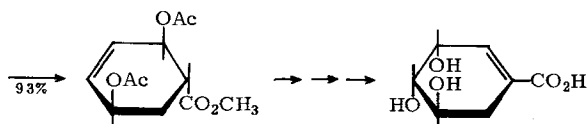
R = H, 96%

Die in hohen Ausbeuten mit Maleinsäureanhydrid und seinen Derivaten zugänglichen Addukte (15) der 2-Alkoxybutadiene lassen sich als Enoläther leicht zu Cyclohexanon-Abkömmlingen hydrolysieren^[22]. Beim 2-Methylen-1,4-pentadien (2-Vinyl-butadien) macht die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid nicht auf der Stufe des 1:1-Addukts (16) halt; das darin enthaltene neue Diensystem nimmt ein zweites Molekül des Dienophils zum 1:2-Addukt auf^[23].

Disubstituierte Diene fanden sehr häufig Verwendung; 2,3-Diphenyl-butadien liefert z. B. o-Terphenyl-Derivate^[24]. Die Umsetzung von trans,trans-1,4-Diacetoxybutadien (18) mit Acrylsäuremethylester bildet den ersten Schritt einer Totalsynthese der Shikimisäure (17)^[25]:



(18)



(17)

ein zweiter Weg zu dieser Verbindung beginnt mit der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Propiolsäure (Ausbeute 85 %) ^[26]. Diacetoxybutadien (18) wurde jüngst als günstige Dienkomponente für den einstufigen Aufbau von Benzol-Derivaten erkannt^[27].

Tetraalkyl-butadiene eignen sich, solange sie nicht das Strukturelement (10) der cis-1-substituierten Butadiene

[21] J. S. Meek, W. Brice, V. Evans Godefroi, W. R. Benson, M. F. Wilcox, W. G. Clark u. T. Tiedeman, J. org. Chemistry 26, 4281 (1960).

[22] M. S. Newman u. H. A. Lloyd, J. org. Chemistry 17, 577 (1952).

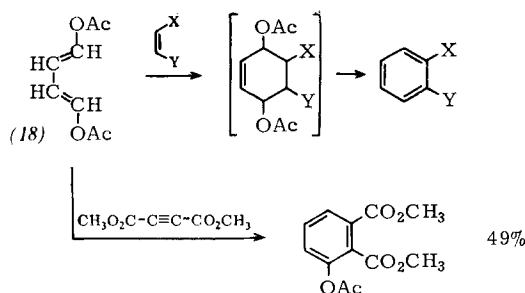
[23] A. T. Blomquist u. J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 77, 81 (1955).

[24] K. Alder u. J. Haydn, Liebigs Ann. Chem. 570, 201 (1950).

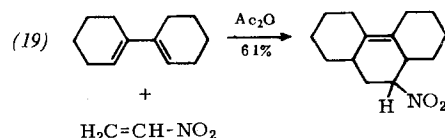
[25] E. E. Smismann, J. T. Suh, M. Oxman u. R. Daniels, J. Amer. chem. Soc. 84, 1040 (1962).

[26] R. Grewe u. I. Hinrich, Chem. Ber. 97, 443 (1964).

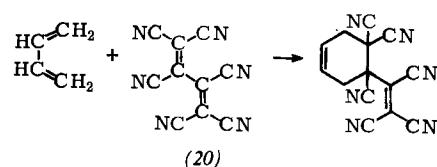
[27] R. K. Hill u. R. M. Carlson, Tetrahedron Letters 1964, 1157; J. org. Chemistry 30, 2414 (1965).



aufweisen, vorzüglich zu Dienadditionen; 1,1'-Bicyclopentenyl und -hexenyl^[28] führen, wie für Nitroäthylen als Dienophil illustriert, zu Polycyclen^[29].



Hexacyanbutadien (20)^[30] zeigt gegenüber Butadien nicht Dien-, sondern Dienophil-Qualität, verhält sich also wie ein Abkömmling des sehr reaktionsfähigen Tetracyanäthylens (s. Abschnitt C 1).



2. Offenkettige Diene mit Heteroatomen

Während in der Dienophilkomponente ein oder beide Kohlenstoffatome gegen Heteroatome ausgetauscht werden können (s. Abschnitt C 4 und C 5), sind analoge Beispiele bei den Dienen seltener^[31]. Ein Ersatz des Kohlenstoffatoms 1 bei 1,3-Dienen gegen Sauerstoff liefert α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone, die sich bevorzugt mit elektronenreichen Doppelbindungen, Enoläthern und Olefinen^[32], Enaminen^[33] sowie N-Vinylcarbaminsäureestern und -harnstoffen^[34] zu 1:1-Addukten vereinigen; diese Additionsverbindungen entstammen formal einer Diels-Alder-Reaktion. Die Hydrolyse der Enamin-Addukte (21) sowie der Enoläther-Addukte liefert 1,5-Diketone, die wertvolle Ausgangsverbindungen für Alkaloidsynthesen sind^[35]. Mit Acrolein (22) als Dienkomponente ist die Verwendung wenig

[28] Beispiel: E. D. Bergmann, H. Davies u. R. Pappo, J. org. Chemistry 17, 1331 (1952).

[29] N. L. Drake u. C. M. Kraebel, J. org. Chemistry 26, 41 (1961).

[30] O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. 86, 2898 (1964).

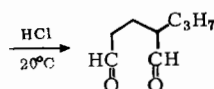
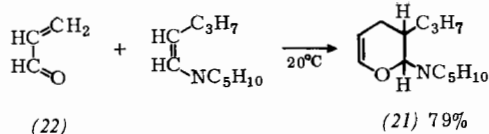
[31] Eine Übersicht über Heterodiene und -dienophile bieten S. B. Needleman u. M. C. Chang Kuo, Chem. Reviews 62, 405 (1962).

[32] C. W. Smith, D. G. Norton u. S. A. Ballard, J. Amer. chem. Soc. 73, 5267, 5273 (1951).

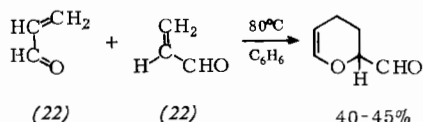
[33] G. Opitz u. I. Löschmann, Angew. Chem. 72, 523 (1960).

[34] R. C. Schulz u. H. Hartmann, Chem. Ber. 95, 2735 (1962).

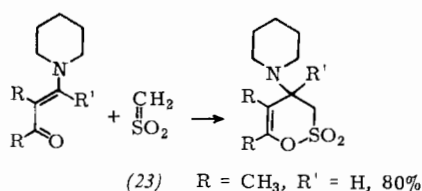
[35] K. Alder, H. Betzing, R. Kuth u. H. A. Dortmann, Liebigs Ann. Chem. 620, 73 (1959).



reaktionsfähiger Dienophile durch die konkurrierende Dimerisation des ungesättigten Aldehyds, ebenfalls formal eine Diels-Alder-Reaktion, eingeschränkt^[36].

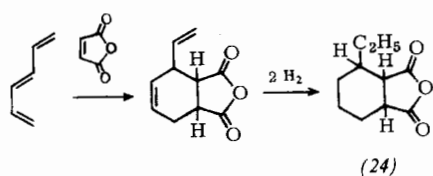


Auch die Abfangreaktion der Verbindung (23), in situ aus Methansulfonsäurechlorid und Triäthylamin bereitet, mit vinylogenen Säureamiden läßt sich als Diels-Alder-Reaktion auffassen^[37].

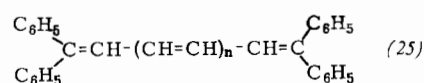


3. Polyene

Die Reaktionsweise konjugierter Polyene bei Dienadditionen lässt sich als die substituierter Butadiene verstehen. Das Beispiel des 2-Vinyl-butadiens wurde bereits in Abschnitt B 1 erwähnt, trans-1,3,5-Hexatrien reagiert als 1-Vinyl-butadien; das Hydrierungsprodukt (24) des Diels-Alder-Addukts mit Maleinsäureanhydrid ist auch aus trans-1,3-Hexadien zugänglich [38].



cis-1,3,5-Hexatrien läßt sich als cis-1-substituiertes Butadien (10) ($R = -CH=CH_2$) nicht mit Dienophilen umsetzen, so daß es vom trans-Isomeren durch Diels-Alder-Reaktion getrennt werden kann [39]. Von trans- $\omega,\omega,\omega',\omega'$ -Tetraphenyl-polyenen (25) sind nur die Vertreter mit



[36] K. Alder u. E. Rüdén, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 920 (1941); K. Alder, H. Offermanns u. E. Rüdén, ibid. 74, 905 (1941).

[37] G. Opitz u. E. Tempel, Angew. Chem. 76, 921 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964).

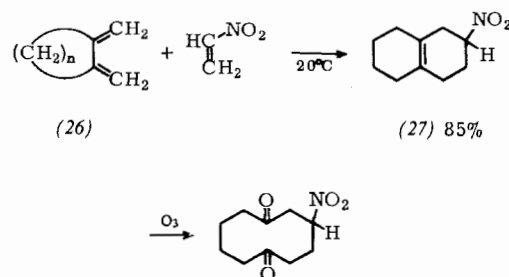
[38] K. Alder u. H.v. Brachel, Liebigs Ann. Chem. 608, 195 (1957).

[39] J. C. H. Hwa, P. L. De Benneville u. H. J. Sims, J. Amer. chem. Soc. 82, 2537 (1960).

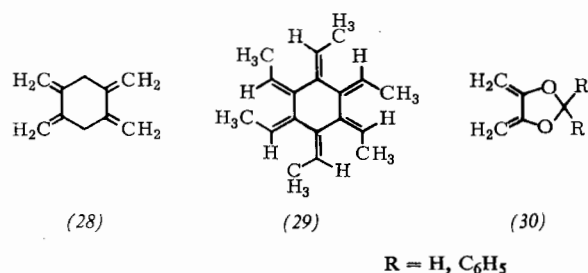
$n > 1$ zur Dienaddition befähigt; bei größerem n beobachteten *Alder* und *Schumacher* einen Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Ort der Dienophil-Addition [40].

4. 1,2-Bismethylencycloalkane

1,2-Bismethylen-cycloalkane (26), in denen die für eine Reaktion notwendige cis-oide Konformation (6) infolge Verknüpfung der 2,3-Position des Diens durch einen Ring fixiert ist, zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus^[41]. Dies und die leichte Zugänglichkeit dieser Verbindungsklasse durch Esterpyrolyse oder Hofmann-Eliminierung geeigneter bifunktioneller quartärer Ammoniumsalze^[42] machen die 1,2-Bismethylen-cycloalkane (26) zu beliebigen Dienien für den Aufbau von Polycyclen, z. B. (27); die Umsetzung des 1,2-Bismethylen-cyclohexans [(26), n = 4] diene als Beispiel^[43].



Bei (28) macht die Diels-Alder-Addition erst beim 1:2-Addukt halt^[44], bei (29) werden nur 2 der 3 Diensysteme für die Anlagerung des Dienophils genutzt^[45]. Die Dioxolan-Derivate (30) reagieren nur noch mit dem „Rekorddienophil“ Tetracyanäthylen^[46].



Das Vierring-Dien (26), $n = 2$, lagert bei 20–80 °C ein Äquivalent Maleinsäureanhydrid zum Addukt (31) an; für die Bildung des 1:2-Addukts wird eine Öffnung des Vierrings der 1:1-Additionsverbindung (31) diskutiert^[47]. Auch bei den Umsetzungen der Benzocyclo-

[40] K. Alder u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 570, 178 (1950). Weitere Beispiele für Polyenadditionen bietet [8].

[41] Kinetische Messungen: J. Sauer, D. Lang u. A. Mielert, *Angew. Chem.* 74, 352 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 268 (1962); D. Lang, Dissertation, Universität München 1963.

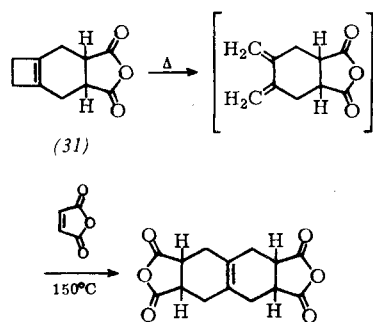
[42] Übersichtsartikel: *Y. A. Titov*, Russ. chem. Rev. (Engl. Übers. von Fortschr. Chem.) 30, 327 (1961).

[43] *W. J. Bailey u. H. R. Golden*, J. Amer. chem. Soc. 79, 6516 (1957).

[44] W. J. Bailey, E. J. Fetter u. J. Economy, J. org. Chemistry 27, 3479 (1962).

[45] H. Hopff u. G. Kormany, *Helv. chim. Acta* 46, 2533 (1963).
[46] J. B. Miller, *J. org. Chemistry* 25, 1279 (1960).

[47] A. T. Blomquist u. J. A. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 77, 1806 (1955); 78, 109 (1956); K. Alder u. O. Ackermann, Chem. Ber. 87, 1567 (1954).



buten-Derivate (32) mit Dienophilen (siehe Tabelle 1) nimmt man eine primäre Ringöffnung zum 1,2-Bis-methylen-Derivat (33), hier mit o-chinoider Struktur, an^[48,49]. Die Dijodverbindung (32) (X = J) reagiert

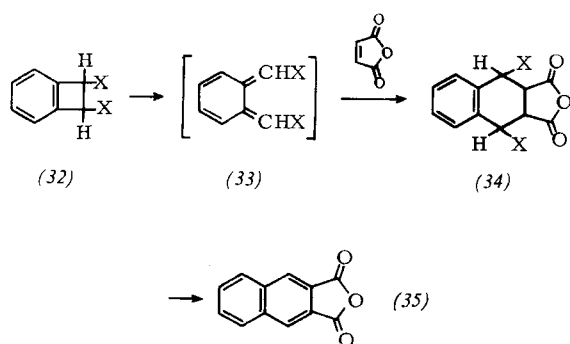
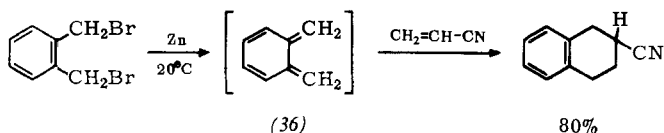


Tabelle 1. Reaktion von Benzocyclobuten-Derivaten (32) mit Maleinsäureanhydrid.

(32), X	Temp. [°C]	(34), Ausb. [%]	(35), Ausb. [%]
C ₆ H ₅	25	100	
Br	100		32
H	200	98	

analog mit N-Phenylmaleinimid^[49] zu 35 % des Naphthalindicarbonsäure-Derivats. *Huisgen* und *Seidl*^[50] gelang jüngst beim cis- und trans-2,3-Diphenyl-benzocyclobuten [(32), X = C₆H₅] der Nachweis, daß ein Valenztautomerie-Gleichgewicht (32) ⇌ (33) der Diels-Alder-Addition vorgeschaltet ist; der Vierring öffnet sich dabei stereospezifisch.

„o-Chinoide“ 1,2-Bismethylen-cycloalkene sind auch bei anderen Reaktionsfolgen als Zwischenstufen postuliert worden. So läßt sich das nicht isolierbare, hochreaktive 5,6-Bismethylen-cyclohexa-1,3-dien (o-Chinodimethan) (36) in Lösung mit Maleinsäureanhydrid, N-Phenylmaleinimid oder



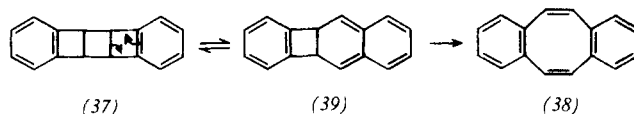
[48] F. R. Jensen, W. E. Coleman u. A. J. Berlin, *Tetrahedron Letters* 1962, 15.

[49] M. P. Cava u. M. J. Mitchell, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 5409 (1959); M. P. Cava, A. A. Deana u. K. Muth, *ibid.* 81, 6458 (1959); M. P. Cava, R. L. Shirley u. B. W. Erickson, *J. org. Chemistry* 27, 755 (1962).

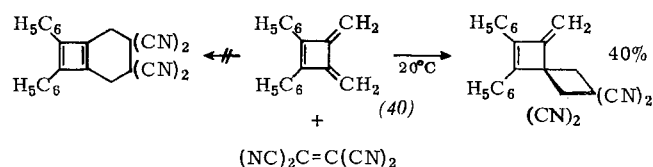
[50] R. Huisgen u. H. Seidl, *Tetrahedron Letters* 1964, 3381; siehe auch G. Quinkert, K. Opitz, W. W. Wiersdorff u. M. Finke, *Tetrahedron Letters* 1965, 3009; G. Quinkert, *Pure appl. Chem.* 9, 607 (1964).

Acrylnitril abfangen^[51,52]. Das „in situ“-Auftreten von 2,3-Dihydronaphthalin und 2,2-Dimethyl-2H-inden konnte analog durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden^[53,51]. Beide Verbindungen waren wie (36) durch Enthalogenierung von Dibromverbindungen zugänglich.

Auch bei der zweistufigen Valenzisomerisierung des Benzocyclobutadien-Dimeren (37) zum Dibenzocyclooctatetraen (38) tritt intermediär eine Zwischenstufe (39) mit der Dihydronaphthalin-Einheit auf. (39) ließ sich durch Diels-Alder-Reaktion mit N-Phenylmaleinimid nachweisen^[54].

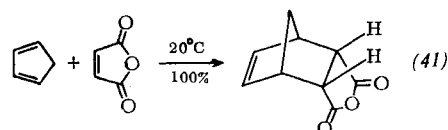


Die Erwartung, bei der Diels-Alder-Reaktion von (40) mit Tetracyanäthylen zu einem Abkömmling des Cyclobutadiens zu gelangen, wird enttäuscht; das System weicht in einer Vierring-Cycloaddition zum Addukt mit Spirostruktur aus^[55].

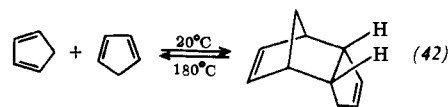


5. Alicyclische Diene

Alicyclische Diene beanspruchen bei Diels-Alder-Reaktionen historisches und präparatives Interesse. Am Cyclopentadien erkannten *Diels* und *Alder* die Allgemeingültigkeit des Reaktionsschemas^[4]. Mit Maleinsäureanhydrid beispielsweise entsteht stereospezifisch das 1:1-Addukt (41) in quantitativer Ausbeute.



Die bevorzugte endo-Orientierung bei der Addition wird bei vielen Umsetzungen cyclischer Diene beobachtet und gilt als Charakteristikum dieses Reaktionstyps^[56]. So bildet sich endo-Dicyclopentadien (42) in



[51] K. Alder u. M. Fremery, *Tetrahedron* 14, 190 (1961).

[52] M. P. Cava, A. A. Deana u. K. Muth, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 6458 (1959).

[53] I. G. Dinulescu, M. Avram u. C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* 93, 1795 (1960); M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu u. C. D. Nenitzescu, *Chem. and Ind.* 1962, 555.

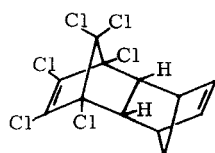
[54] M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron* 19, 309 (1963).

[55] A. T. Blomquist u. Y. C. Meinwald, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 667 (1959); die Reaktion der entsprechenden Dimethylverbindung beschreibt R. Criegee, *Angew. Chem.* 74, 703 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 519 (1962).

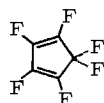
[56] Übersicht über die Stereochemie von Diels-Alder-Reaktionen: J. G. Martin u. R. K. Hill, *Chem. Reviews* 61, 537 (1961).

hoher Reinheit aus dem Monomeren; Cyclopentadien wirkt bei dieser Reaktion als Dien und als Dienophil. Diesem bereits beim Acrolein beobachteten Phänomen werden wir bei Cyclopentadienen (s. Abschnitt B 6), o-Chinonen (s. Abschnitt B 7) und Thiophen-1,1-dioxid (s. Abschnitt B 9) wiederbegegnen. (42) dient als Lagerform für Cyclopentadien, das daraus bei 180 °C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zugänglich ist.

Die Vereinigung des Cyclopentadiens mit Alkenen und Alkinen führt in ergiebigen Einstufensynthesen zu Derivaten des winkelpgespannten Bicyclo[2.2.1]hept-2-ens und Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens. Substituierte Cyclopentadiene liefern in wenigen Reaktionsschritten Campherderivate^[8]. Bicycloheptadien selbst wird aus Cyclopentadien und Acetylen technisch in 60- bis 65-proz. Ausbeute hergestellt^[57]; mit



(43)



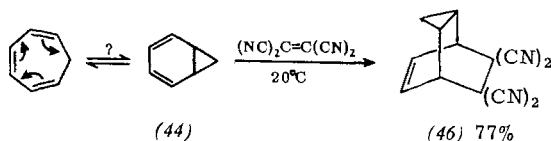
(43a)

Hexachlorcyclopentadien^[58] bildet es quantitativ die Verbindung (43), die unter dem Namen Aldrin als Insektizid bekannt wurde; von den Diels-Alder-Addukten des Hexachlorcyclopentadiens leiten sich viele weitere Insektizide und wärmebeständige Polymere ab.

Das erst jüngst synthetisierte Hexafluorcyclopentadien (43a) neigt wie Cyclopentadien selbst zur Dimerisation^[58a], während Hexachlorcyclopentadien als Monomeres stabil ist. Die Umsetzung von (43a) mit Dienophilen wie Äthylen, Maleinsäureanhydrid oder Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien gelingt glatt; dagegen läßt sich keine Reaktion mit Tetrafluoräthylen oder Tetracyanäthylen erzwingen. Gegenüber Dienen (z. B. Cyclopentadien oder Anthracen) zeigt (43a) teilweise Dien- und Dienophilqualität.

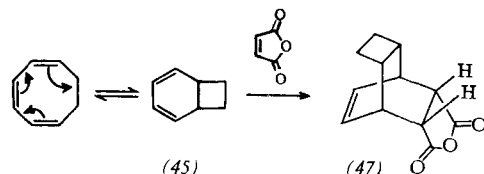
Beim Übergang zu höheren monocyclischen konjugierten Dienen nimmt die Reaktionsfähigkeit ab; beim Cyclooctadien kommt die Additionsfähigkeit praktisch völlig zum Erliegen^[9]; erst 14- und 15-gliedrige Ringdiene lassen sich unter schärferen Bedingungen wieder mit Dienophilen umsetzen.

Die Diels-Alder-Addukte des Cycloheptatriens und Cyclooctatriens leiten sich von den Valenztautomeren



(44)

(46) 77%



(45)

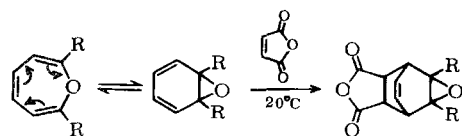
(47)

[57] US.-Pat. 2875256 (24. Febr. 1959), Erf.: J. Hyman, E. Freireich u. R. E. Lidov; Chem. Abstr. 53, 13082 (1959).

[58] Zusammenfassungen über die Reaktionen des Hexachlorcyclopentadiens: H. E. Ungnade u. E. T. McBee, Chem. Reviews 58, 249 (1958); C. W. Roberts, Chem. and Ind. 1958, 110.

[58a] R. E. Banks, A. C. Harrison, R. N. Haszeldine u. K. G. Orrell, Chem. Commun. (London) 1965, 41.

(44) bzw. (45) ab^[59-62]. Während sich das Tautomeriegleichgewicht zwischen Monocyclus und Bicyclus beim Achtring-Trien nachweisen ließ^[62] (bei 100 °C 15 % Bicyclus), ist die Annahme eines solchen Gleichgewichts beim Siebenring-Trien noch nicht gesichert; sie gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die jüngsten Untersuchungen von Vogel und Mitarbeitern^[63] am Oxepin [(48), R = H] und seinem Dimethylderivat [(48),



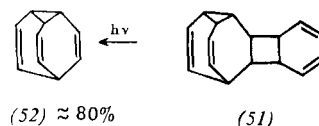
(48)

(49)

(50) R = CH₃: 100%

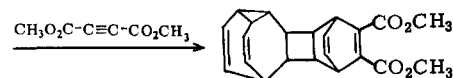
R = CH₃]. Wiederum leiten sich die Diels-Alder-Addukte von der bicyclischen Struktur (49) ab; durch spektroskopische Untersuchungen konnte ein sich sehr rasch einstellendes Valenztautomeriegleichgewicht (48) ⇌ (49) (jeweils R = H) nachgewiesen werden.

Einem spektroskopischen Nachweis entzieht sich dagegen das Bicyclo[4.2.0]octa-2,5,7-trien, ein Valenzisomeres des Cyclooctatetraens; durch kinetische Studien konnten Huisgen und Mietzsch jedoch eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration (≈ 0,01 %) nachweisen^[64]. Bei 165–170 °C bildet sich mit Maleinsäureanhydrid ein (47) analoges, um 2 H ärmeres Produkt in 87 % Ausbeute.



(52) ≈ 80%

(51)



Das Erhitzen von Cyclooctatetraen liefert mehrere Dimere^[65]. Schröder konnte jüngst den Strukturvorschlag für eines dieser Dimeren revidieren und ihm die Konstitution (51) zuerteilen^[66]; diese Verbindung diente ihm als Ausgangsstufe für die elegante Synthese des Bullvalens (52)^[67]. Die typischen Diels-Alder-Additionen des Cyclohexadiensystems in (51) mit Dienophilen erleichterten dabei die Strukturaufklärung des Dimeren (51).

[59] K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953).

[60] R. Huisgen u. W. D. Wirth, unveröffentlicht.

[61] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[62] A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[63] E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

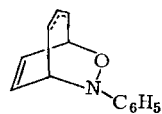
[64] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

[65] W. O. Jones, Chem. and Ind. 1955, 16.

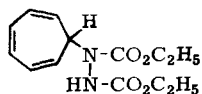
[66] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

[67] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

Es sei daran erinnert, daß Cycloheptatrien mit Nitrosobenzol^[68] oder Azodicarbonsäureester^[69] zu 1:1-Additionsverbindungen (53) bzw. (54) reagiert, welche sich nicht vom Valenztautomer (44) ableiten. (54) eröffnet einen präparativ ergiebigen Weg zu Tropyliumsalzen^[69].

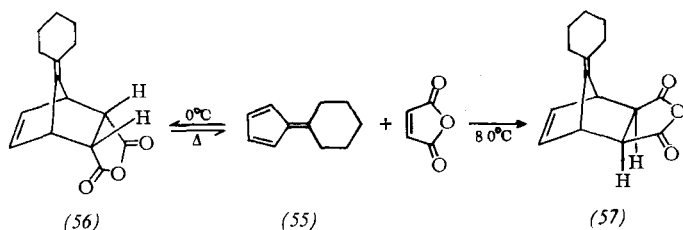


(53)



(54)

Fulvene können als Derivate des alicyclischen Cyclopentadiens aufgefaßt werden; Dienophile werden am cisoiden Diensystem des Rings aufgenommen^[70,71]. Die bei Diels-Alder-Addukten der Fulvene bereits unter milden Bedingungen eintretende Spaltung in die Ausgangskomponenten erschwerte in vielen Fällen die Konfigurations-Aufklärung der Produkte; eine kritische Studie von Woodward und Baer klärte die Verhältnisse am System Pentamethylenfulven (55) -Maleinsäureanhydrid^[72]. Die bei tiefen Temperaturen zum endo-Addukt (56) führende Reaktion ist reversibel; dies ermöglicht, daß sich bei 80 °C das thermodynamisch stabilere exo-Addukt (57) bilden kann.



In den Systemen Diarylfulven – Tetracyanäthylen oder Acetylendicarbonsäureester konnte die Lage des Gleichgewichts Addukt \rightleftharpoons Komponenten bzw. die Geschwindigkeit der Diels-Alder-Addition gemessen werden^[73].

6. Cyclopentadienone

Auch im Cyclopentadienon und seinen Derivaten (58) ist die Dienaktivität des Cyclopentadiens noch erhalten. In Abhängigkeit vom Substituenten (vgl. Tabelle 2) liegen Cyclopentadienone als Monomere (58) oder Dimere (59) vor^[74]. Wie Cyclopentadien vermögen also auch

[68] G. Kresze u. G. Schulz, *Tetrahedron* 12, 7 (1961).

[69] J. M. Cinnamon u. K. Weiss, *J. org. Chemistry* 26, 2644 (1961).

[70] Zusammenfassung über Fulvene: J. H. Day, *Chem. Reviews* 53, 167 (1953).

[71] Beispiel: K. Alder u. R. Rühmann, *Liebigs Ann. Chem.* 566, 1 (1950); D. Craig, J. J. Shipman, J. Kiehl, F. Widmer, R. Fowler u. A. Hawthorne, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 4573 (1954); C. H. DePuy u. P. R. Story, *ibid.* 82, 627 (1960).

[72] R. B. Woodward u. H. Baer, *J. Amer. chem. Soc.* 66, 645 (1944).

[73] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus u. H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem.* 648, 57 (1961).

[74] C. F. H. Allen u. J. A. van Allan, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 5165 (1950); Übersicht über die Reaktionen von Cyclopentadienonen: C. F. H. Allen, *Chem. Reviews* 37, 209 (1945); 62, 653 (1962).

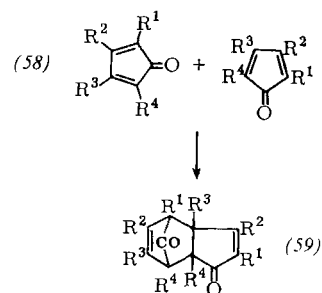
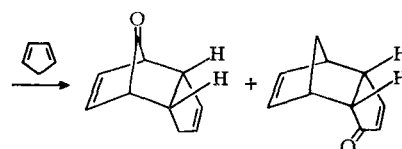
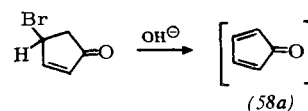


Tabelle 2. Reaktion 2 (58) \rightleftharpoons (59) in Abhängigkeit von den Substituenten.

(58) R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Es liegt vor:
H	H	H	H	(59)
Cl	Cl	Cl	Cl	
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	
CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	(58)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

Cyclopentadienone als Dien- und als Dienophil-Komponente aufzutreten.

Besonders ausgeprägt ist diese Dimerisierungstendenz beim Grundkörper (58a). Alle Versuche, diese Verbindung (58a) beispielsweise durch Retro-Diels-Alder-Reaktion darzustellen, liefern lediglich das Dimere^[75]. Das kurzfristige Auftreten von Cyclopentadienon (58a), also eine endliche Lebensdauer dieser Verbindung, wird jedoch durch einen Abfangversuch nahegelegt^[76,77]; wiederum zeigt (58a) Dien- und Dienophilqualität, hier gegenüber Cyclopentadien. Das N,N-Dimethylhydrazon von (58) liegt dagegen monomer vor^[78]. Die Dimerisierungsneigung von (58a) läßt sich aus der Elektronenverteilung ableiten^[79].



Alle monomeren Cyclopentadienon-Abkömmlinge sowie die dissoziierenden Dimeren können als Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen eintreten. Mit Doppelbindungsdienophilen als Reaktionspartner lassen sich in der Regel die primär entstehenden bicyclischen

[75] K. Alder u. F. H. Flock, *Chem. Ber.* 87, 1916 (1954); C. H. DePuy u. C. E. Lyons, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 631 (1960).

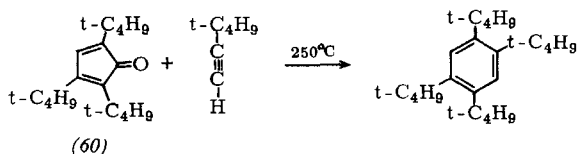
[76] K. Hafner u. K. Gollasch, *Chem. Ber.* 94, 2909 (1961).

[77] C. H. DePuy, M. Isaks u. K. L. Eilers, *Chem. and Ind.* 1961, 429; C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers u. G. F. Morris, *J. org. Chemistry* 29, 3503 (1964).

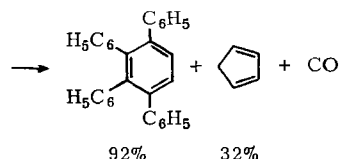
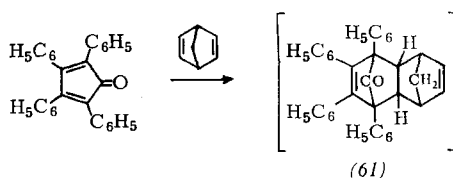
[78] K. Hafner u. K. Wagner, *Angew. Chem.* 75, 1104 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 740 (1963).

[79] R. D. Brown, *J. chem. Soc. (London)* 1951, 2670; E. D. Bergmann, G. Berthier, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, S. Pinchas, P. Pullman u. A. Pullman, *Bull. Soc. chim. France* (5) 18, 661 (1951).

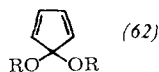
1:1-Addukte fassen; bei Temperaturerhöhung spalten sie die CO-Brücke ab^[74]. Bei Verwendung von Alkinen sind die Primäraddukte nur in Ausnahmefällen isolierbar; vermutlich bewirkt die Aromatisierungstendenz die spontane CO-Eliminierung^[74,80]. Selbst das stark gespannte Tetra-tert.-butylbenzol ist so in guter Ausbeute aus (60) zu erhalten^[81].



Eine interessante Komplikation tritt bei der Reaktion des Tetraphenylcyclopentadienons mit Bicyclo[2.2.1]-heptadien auf^[82] (in CHCl_3 unter Rückfluß). Das winkelgespannte 1:1-Addukt (61) erleidet unter erstaunlich milden Bedingungen eine Retro-Diels-Alder-Reaktion, bei der sicherlich auch die Aromatisierungstendenz als treibende Kraft wirken dürfte.



Nicht nur Cyclopentadienon (58a) zeichnet sich durch außergewöhnliche Dimerisierungsfreudigkeit aus, sondern auch die davon abgeleiteten Ketale (62). Frühere Versuche zur Gewinnung des Monomeren (62d) lieferten nur das Dimere^[82a].



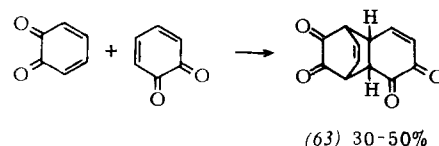
- a $\text{R} = \text{CH}_3$ c $\text{R}-\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-$
 b $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ d $\text{R}-\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$

Eaton und Hudson^[82b] gelang jüngst der Nachweis, daß den Ketalen (62a)–(62d) endliche Lebensdauer zukommt. Abfangversuche mit einigen Dienophilen lieferten in guten Ausbeuten die erwarteten Diels-Alder-Addukte. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit der Ver-

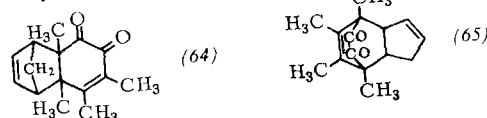
bindungen (62) ist stark vom Liganden R abhängig; (62d) dimerisiert etwa 1100-mal rascher als (62a); (62b) übertrifft Cyclopentadien nahezu um einen Faktor von 500.

7. o-Chinone und o-chinoide Systeme

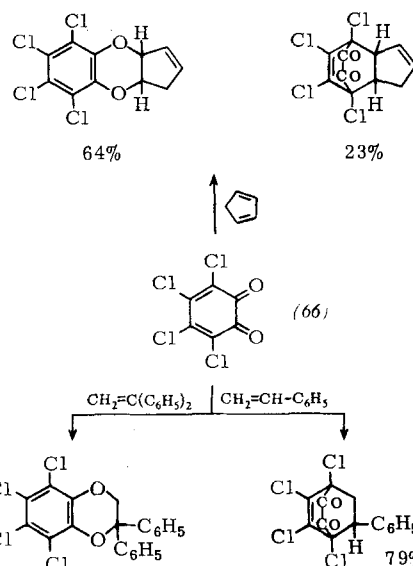
Die bei vielen o-Chinonen beobachtete Dimerisierung zeigt, daß diese Verbindungen prinzipiell als Dien und als Dienophil zu reagieren vermögen, z. B. zu (63)^[83,84]; die Fähigkeit, als Dien zu reagieren, überwiegt jedoch in der Regel^[85]. So erwies sich auch die Struktur (64)



des 1:1-Addukts aus Cyclopentadien und Tetramethylo-benzochinon^[86] als revisionsbedürftig: Cyclopentadien tritt als Dienophil in die Reaktion ein, es bildet sich (65)^[87].



o-Chinone enthalten zwei Diensysteme, das carbocyclische des Sechsrings sowie das der 1,2-Diketo-Gruppierung mit zwei Heteroatomen. Am Tetrachlor-o-benzochinon (66) beobachteten Horner und Merz^[88] eine in-



[80] J. J. Dudkowski u. E. I. Becker, J. org. Chemistry 17, 201 (1952).

[81] C. Hoogzand u. W. Hübel, Tetrahedron Letters 1961, 637.

[82] K. Mackenzie, J. chem. Soc. (London) 1960, 473.

[82a] E. Vogel u. E. G. Wyss, Angew. Chem. 74, 489 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 404 (1962); C. H. DePuy, B. W. Ponder u. J. D. Fitzpatrick, J. org. Chemistry 29, 3508 (1964).

[82b] P. E. Eaton u. R. A. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2769 (1965).

[83] J. Harley-Mason u. A. H. Laird, J. chem. Soc. (London) 1958, 1718.

[84] L. Horner u. K. Sturm, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 (1955); L. Horner u. W. Dürckheimer, Chem. Ber. 95, 1219 (1962).

[85] L. W. Butz u. A. W. Rytina, Org. Reactions 5, 136 (1949); J. A. Barltrop u. J. A. D. Jeffreys, J. chem. Soc. (London) 1954, 154.

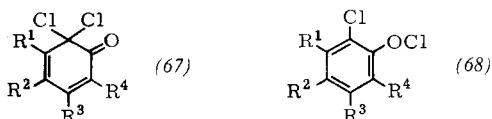
[86] L. I. Smith u. L. R. Hac, J. Amer. chem. Soc. 58, 229 (1936).

[87] L. Horner u. W. Spietschka, Liebigs Ann. Chem. 579, 159 (1953).

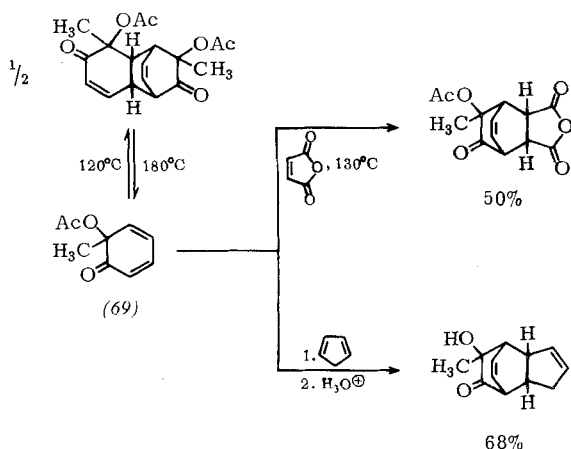
[88] L. Horner u. H. Merz, Liebigs Ann. Chem. 570, 89 (1950).

interessante Konkurrenz dieser beiden Diensysteme. In Abhängigkeit von der Art des Dienophils (Styrol und 1,1-Diphenyläthylen) findet Anlagerung an das Cyclohexadien-System bzw. das Heterodien statt; mit Cyclopentadien als Dienophil (alle Reaktionen bei 80 °C in Benzol) werden beide Möglichkeiten in vergleichbarem Ausmaß genutzt. Tetrachlor-o-benzochinon ist dagegen gegenüber typischen Dienophilen wie Acrylnitril oder Maleinsäureanhydrid inert [88].

Auf Grund von Additionsreaktionen mit Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid als Dienophilkomponente ließ sich feststellen, daß den Chlorierungsprodukten von Phenol und einigen Methylphenolen die o-chinoide Struktur (67) und nicht die Hypohalogenit-Struktur (68) zukommt [89] ($R^1-R^4 = Cl$ oder CH_3).



Auch in 6,6-disubstituierten Cyclohexadienonen [90,91] ist die Dimerisierungstendenz der o-Chinone noch erhalten, wie das Beispiel des Methyl-o-chinolacetats (69) lehrt [92].



Es ist vertretbar, auch bei Umsetzungen gewisser Mannich-Basen mit Dienophilen eine o-chinoide Zwischenstufe (70) anzunehmen [93]. Wiederum gelingt die Reaktion bevorzugt mit elektronenreichen Dienophilen, z. B. Butadien, Styrol (55 %), Isobutylen (45 %), 1,1-Diphenyläthylen (87 %). Die Zwischenstufe (70) ist in situ auch durch innermolekulare Wasserabspaltung aus (71) zugänglich.

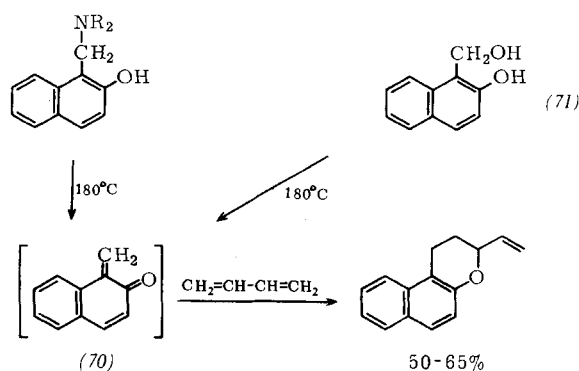
Analoge Umsetzungen sind in der Benzolreihe mit o-Dialkyl(aryl)aminomethyl-phenol oder o-Hydroxymethylphenol als Dienquelle möglich, allerdings nur mit bescheidenen Ausbeuten [93].

[89] S. Kumamoto, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 64, 188 (1961); Chem. Abstr. 58, 2391f (1963).
[90] D.Y. Curtin u. R. R. Fraser, J. Amer. chem. Soc. 81, 662 (1959).

[91] K. Alder, F. H. Flock u. H. Lessenich, Chem. Ber. 90, 1709 (1957).

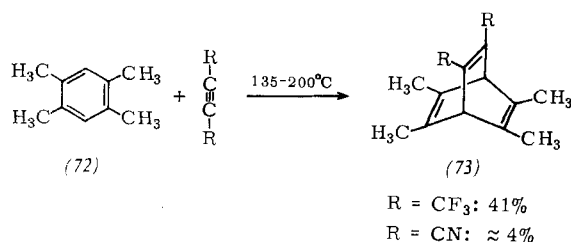
[92] W. Metlesics u. F. Wessely, Mh. Chem. 88, 108 (1957); W. Metlesics, F. Wessely u. H. Budzikiewicz, ibid. 89, 102 (1958); F. Wessely u. H. Budzikiewicz, ibid. 90, 62 (1959).

[93] J. Brugidou u. H. Cristol, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 256, 3149, 3326 (1963).

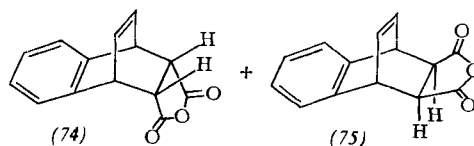


8. Aromaten

In den Addukten aus Aromaten und Dienophilen ist der energiearme cyclisch-konjugierte Zustand völlig aufgehoben. Da der Verlust an aromatischer Resonanz bereits im Übergangszustand der Cycloaddition recht beträchtlich sein dürfte, hat man für die Diels-Alder-Additionen dieser Verbindungsklasse hohe Aktivierungsenergien, d. h. geringe Reaktionsfähigkeit als Dien zu erwarten. In der Reihe Benzol → Naphthalin → Anthracen steigt die Dienqualität in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen [94]. Erwartungsgemäß geht Benzol selbst nur sehr träge Diels-Alder-Reaktionen ein, und die Isolierung von 1:1-Addukten gelang noch nicht; die Bildung von 1,2-Bis-(trifluormethyl)-benzol bei der Umsetzung von Benzol mit Hexafluor-2-buten läßt sich jedoch über eine normale Dienaddition und anschließende Abspaltung von Acetylen verstehen [95]. Mit Durol (72) als Dienkomponente erhält man die 1:1-Addukte (73), Derivate des interessanten Bicyclus Barrelen [95,96].



Auch die Umsetzungen des Naphthalins mit Dienophilen, z. B. mit Maleinsäureanhydrid, bedürfen noch drastischer Reaktionsbedingungen (100 °C, 24 Std.) [97,98]; mit Maleinsäureanhydrid erhält man in 5 % Gesamtausbeute die Addukte (74) und (75) etwa im Verhältnis



[94] R. D. Brown, J. chem. Soc. (London) 1950, 691, 2730; 1951, 1612. A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. John Wiley, New York 1961, S. 432.

[95] C. G. Krespan, B. C. McKusick u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 83, 3428 (1961).

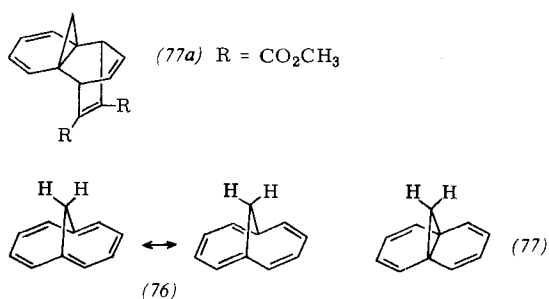
[96] C. D. Weis, J. org. Chemistry 28, 74 (1963).

[97] M. C. Kloetzel u. H. L. Herzog, J. Amer. chem. Soc. 72, 1991 (1950).

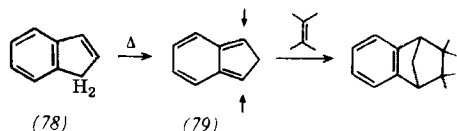
[98] K. Takeda, K. Kitahonoki, M. Sugiura u. Y. Takano, Chem. Ber. 95, 2344 (1962).

1:1. 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin reagiert bereits wesentlich rascher als Naphthalin. Ein Überschuß des Dienophils soll erstaunlicherweise die Umsetzung mit Naphthalin verlangsamen^[98]. Eine Reaktionsbeschleunigung durch Lichteinstrahlung ließ sich im Gegensatz zu anderen Beispielen^[99a] hier nicht erzwingen^[99b].

Wie Naphthalin hat das jüngst von *Vogel* und *Roth*^[100] synthetisierte 1,6-Methano-cyclodecapentaen (76) ein cyclisch konjugiertes 10 π -Elektronen-System mit aromatischem Charakter. Die Dienaddition mit Maleinsäureanhydrid setzt erst bei etwa 150 °C ein und macht beim 1:1-Addukt halt; dabei tritt das Valenztautomere (77) (zwei Cyclohexadien-Systeme!) in Reaktion. Die 1:1-Additionsverbindung (77a) aus (76) und Acetylen-dicarbonsäureester unterliegt leicht der Thermolyse zu Phthalsäureester und Benzocyclopropen (s. Abschnitt D).



Für die Additionen des Indens (78) postulierten *Alder*, *Pascher* und *Vagt*^[101] auf Grund der erhaltenen 1:1-Addukte einen primären Übergang in das 2-*H*-Inden (79), welches Dienophile in den markierten Positionen



aufnimmt. Daß eine solche Isomerisierung unter Wasserstoff-Verschiebung im Temperaturbereich der Dienadditionen (200 °C) möglich ist, konnte *Roth* unlängst in einer eleganten NMR-Studie an deuteriertem Inden zeigen^[102]. *Berson* und *Aspelin*^[102a] kamen zum gleichen Schluß bezüglich des Reaktionsmechanismus. Auch die Bildung von (82) in geringer Menge beim Umsatz von Dehydrobenzol (80) mit 1,1-Dimethyl-cyclopropen läßt sich zwanglos über eine 2-*H*-Inden-Zwischenstufe (81) deuten^[103].

[99a] G. O. Schenck, *Angew. Chem.* 74, 81 (1962); G. O. Schenck, S. P. Mannsfeld, G. Schomburg u. C. H. Krauch, *Z. Naturforsch.* 19b, 18 (1964); D. Valentine, N. J. Turro u. G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5202 (1964).

[99b] G. O. Schenck, J. Kuhls, S. P. Mannsfeld u. C. H. Krauch, *Chem. Ber.* 96, 813 (1963).

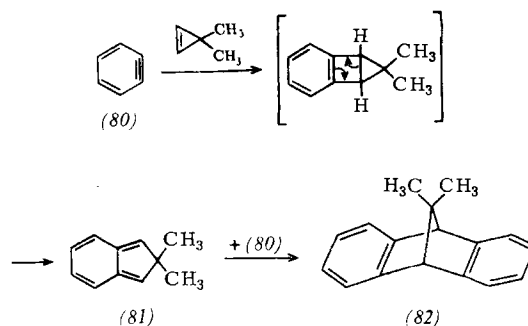
[100] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964); E. Vogel, persönliche Mitteilung.

[101] K. Alder, F. Pascher u. H. Vagt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 75, 1501 (1942).

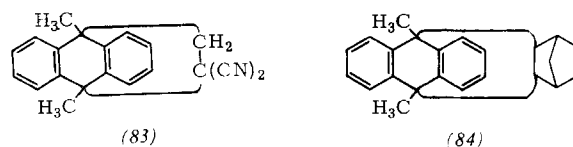
[102] W. R. Roth, *Tetrahedron Letters* 1964, 1009; G. Bergson, *Acta chem. scand.* 18, 2003 (1964).

[102a] J. A. Berson u. G. B. Aspelin, *Tetrahedron* 20, 2697 (1964).

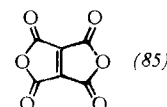
[103] J. A. Berson u. M. Pomerantz, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3896 (1964).



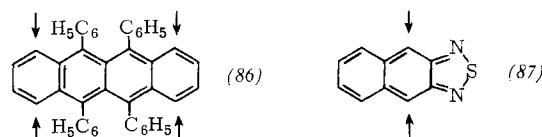
Wie bei anderen Additionsreaktionen (z. B. Halogenierungen zu 9,10-Dihalogen-9,10-dihydro-anthracenen) beobachtet man am Anthracen und seinen Derivaten in der Regel eine Aufnahme des Dienophils in den 9,10-Positionen. Mit 1,1-Dicyanäthylen liefert 9,10-Dimethylantracen bereits bei Raumtemperatur 95 % (83), während die Umsetzung mit dem winkelgespannten Norbornen zu 88 % (84) des Erhitzens auf 140 °C bedarf^[104].



Die Anlagerung der Verbindung C_6O_6 (85), einem Bis-anhydrid der Äthylentetracarbonsäure, in Dioxan an 9,10-Dialkoxyanthracene in den 9,10-Positionen ist bei 20 °C reversibel; bei 100 °C wird das Dienophil irreversibel in den 1,4-Positionen des Anthracen-Systems aufgenommen^[105]. Diese Reaktion erinnert an die Umsetzung des 9,10-Diphenyl-anthracens mit Maleinsäureanhydrid; hier tritt eine Diels-Alder-Addition erst in der Schmelze, gleichfalls in 1,4-Position ein^[106]. Beim



Naphthacen-Derivat (86) sind vermutlich wie beim 9,10-Diphenyl-anthracen sterische Faktoren dafür verantwortlich, daß sich die Dienophile an den „äußeren“ Diensystemen in den markierten Positionen anlagern^[107].



[104] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, *Chem. Ber.* 97, 3183 (1964).

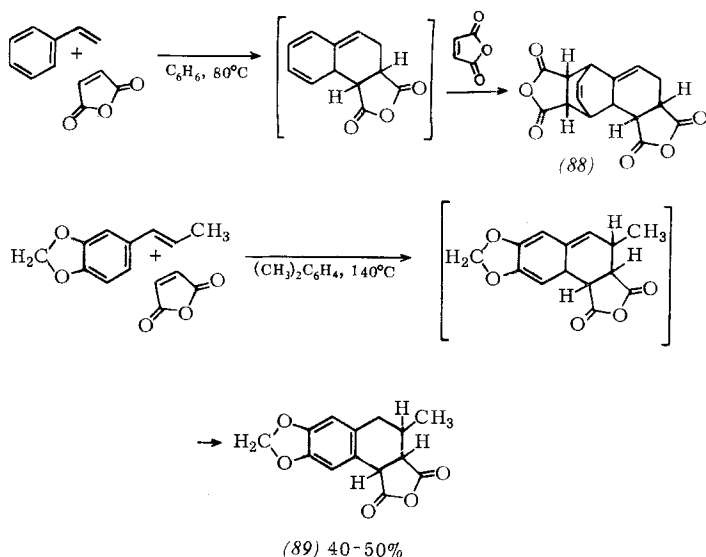
[105] J. Sauer, B. Schröder u. A. Mielert, unveröffentlicht; J. Sauer, *Angew. Chem.* 75, 1123 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 150 (1964).

[106] J. W. Cook u. L. Hunter, *J. chem. Soc. (London)* 1953, 4109. Mit Dehydrobenzol (80) findet man bei einigen 9,10-disubstituierten Anthracenen konkurrierend 9,10- und 1,4-Anlagerung; B. H. Klanderinan, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4649 (1965).

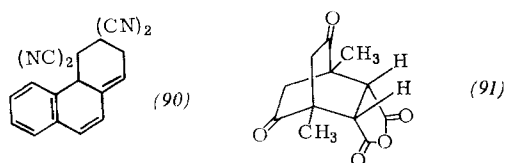
[107] J. Rigaudy u. N. K. Cuong, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* 254, 4184 (1962). Weitere Anthracen-Derivate, die eine 1,4-Addition bevorzugen, beschreiben J. Rigaudy u. N. K. Cuong, *ibid.* 260, 1705 (1965); J. Rigaudy u. K. V. Thang, *ibid.* 260, 2527 (1965).

Das rotorange Naphthalino-thiadiazol (87) ist weniger reaktionsfähig als Anthracen, nimmt aber z. B. Maleinsäureanhydrid ebenfalls am mittleren Ring auf [108].

Die Umsetzungen des Styrols und seiner Derivate – hier gehört nur eine Doppelbindung des Diensystems dem aromatischen Ring an – sind infolge der Fähigkeit des Styrols zur Polymerisation und Copolymerisation mitunter präparativ unergiebig. In der Regel erhält man nicht das primär entstehende 1:1-Addukt; dieses kann entweder ein zweites Mol des Dienophils aufnehmen [z. B. zu (88)] oder sich unter Wasserstoff-Verschiebung [z. B. zu (89)] aromatisieren [109, 110].



Aus 2-Vinyl-naphthalin und Tetracyanäthylen dagegen ist bei Raumtemperatur das 1:1-Addukt (90) zu 95 % zugänglich [111].



Phenole reagieren nur unter drastischen Bedingungen mit Dienophilen [112–114]; die Addukte leiten sich von der tautomeren Ketoform der Phenole ab, wie für das Komponentenpaar 2,5-Dimethylhydrochinon/Maleinsäureanhydrid illustriert sei: Bei 200 °C erhält man 21 % (91), nicht das Primäraddukt [112].

Von den Pseudoaromaten Azulen und Tropolon eignen sich nur einige Derivate des letzten zur Diels-Alder-

[108] M. P. Cava u. R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Letters* 1964, 3815.

[109] K. Alder u. R. Schmitz-Josten, *Liebigs Ann. Chem.* 595, 1 (1955); K. Alder u. H. Niklas, *ibid.* 585, 97 (1954).

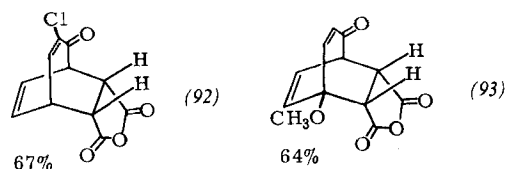
[110] B. J. F. Hudson u. R. Robinson, *J. chem. Soc. (London)* 1941, 715.

[111] W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little u. C. G. Krespan, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2783 (1958).

[112] K. Takeda u. K. Kitahonoki, *Liebigs Ann. Chem.* 606, 153 (1957).

[113] R. C. Cookson u. N. S. Wariyar, *J. chem. Soc. (London)* 1957, 327.

[114] K. Takeda u. K. Kitahonoki, *J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi)* 73, 280 (1953); *Chem. Abstr.* 48, 2019 (1954); K. Takeda, S. Nagakura u. K. Kitahonoki, *Pharmac. Bull. (Tokyo)* 1, 135 (1953); *Chem. Abstr.* 49, 3103 (1955).

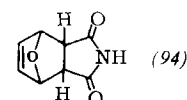


Reaktion [115]. Aus 2-Chlortropolon [116] oder γ -Tropolon-methyläther [117] erhält man mit Maleinsäureanhydrid (92) bzw. (93).

9. Heterocyclen

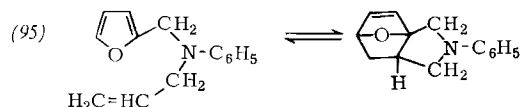
Die Heterocyclen Furan, Pyrrol und Thiophen wurden seit der Entdeckung der Diels-Alder-Reaktion eingehend auf ihre Eignung als Dienkomponenten untersucht; ihre Reaktionsfähigkeit fällt in der angegebenen Folge.

Furan addiert bereits bei Raumtemperatur Maleinsäurederivate [118, 119]; Oxabicyclohepten-Derivate [z. B. (94) mit Maleinsäureimid in Äther bei 20 °C] werden so



leicht zugänglich. Die Fähigkeit der Addukte zur Rückspaltung ist ebenso stark ausgeprägt wie bei den Fulven-Addukten (vgl. Abschnitt B 5). Cyan- [120] und Chlorfuran-Derivate [121] sind wie Alkylderivate zur Cycloaddition fähig.

Besonders leicht verlaufen einige innermolekulare Dienadditionen von Furanabkömmlingen; so lagert sich der einfache, nichtaktivierte Olefinteil von (95) bereits bei



Raumtemperatur an den Furankern an; bei der Vakuumdestillation tritt Rückspaltung ein [122]. Furan selbst vereinigt sich mit Acetylendicarbonsäureester zu einem 2:1-Addukt (96) [123].

[115] T. Nozoe in D. Ginsburg: *Non-benzenoid Aromatic Compounds*. Interscience Publishers, New York 1959, S. 396; K. Hafner u. K. L. Moritz, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 92 (1961); W. Treibs, *Naturwissenschaften* 47, 156 (1960).

[116] T. Nozoe u. Y. Toyooka, *Bull. chem. Soc. Japan* 34, 623 (1961); *Chem. Abstr.* 56, 12767b (1962).

[117] O. L. Chapman u. D. J. Pasto, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 3696 (1959).

[118] Mit Maleinsäureanhydrid: R. B. Woodward u. H. Baer, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 1161 (1948). Mit Maleinsäureimid: H. Kwart u. I. Burchuk, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3094 (1952).

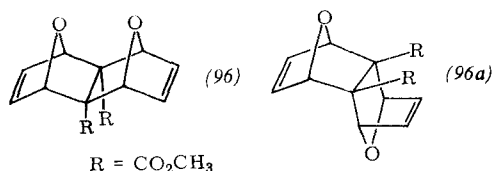
[119] Mit Maleinsäure: J. A. Berson u. R. Swidler, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1721 (1953).

[120] C. D. Weis, *J. org. Chemistry* 27, 3514, 3520 (1962).

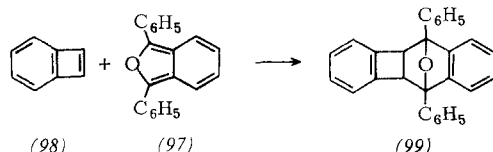
[121] H. Krzikalla u. H. Linge, *Chem. Ber.* 96, 1751 (1963).

[122] D. Bilovic, Z. Stojanac u. V. Hahn, *Tetrahedron Letters* 1964, 2071.

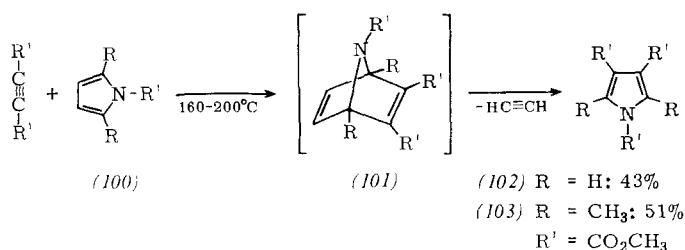
[123] O. Diels u. S. Olsen, *J. prakt. Chem. (2)* 156, 285 (1940). Auch das zweite mögliche Stereoisomere (96a) konnte unlängst gefunden werden; D. Gagnaire, persönliche Mitteilung.



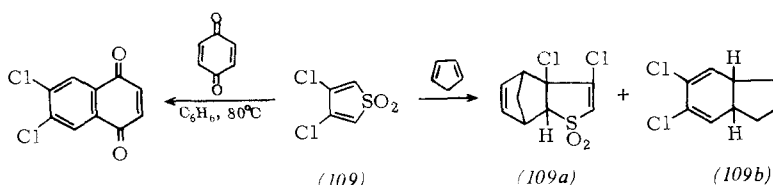
Diphenyl-isobenzofuran (97), leicht über eine Diels-Alder-Reaktionsfolge zu erhalten [124], ist als Dienkomponente geschätzt; intermediär auftretendes Benzocyclobutadien (98) konnte jüngst mit Hilfe dieser Substanz in Form seines Dien-Addukts (99) abgefangen werden [125–127]. Auch eine Addition von (98) an Furan gelingt, allerdings nur in 5-proz. Ausbeute [128].



Pyrrol und seine Derivate standen viele Jahre im Ruf, für Diels-Alder-Additionen ungeeignet zu sein; die am Grundkörper leicht in α -Position eintretende elektrophile Substitution gab zu Nebenreaktionen Anlaß: Mit Maleinsäureanhydrid erhielt man nach Hydrolyse α -Pyrrol-bernsteinsäure. Einige Beispiele der letzten Jahre zeigen, daß auch Pyrrol-Derivaten prinzipiell die Fähigkeit zur Diels-Alder-Reaktion zukommt: N-Benzyl- [129, 130], N-Methoxycarbonyl- [131], N-Triphenylmethyl- und N-1-Naphthyl-pyrrol [132] konnten, vorwiegend mit Acetylen-dicarbonsäureester, zu



Diels-Alder-Addukten umgesetzt werden. Bei der Reaktion von N-Methoxycarbonylpyrrol [(100), $R = \text{H}$] entzieht sich das Primäraddukt (101) infolge der hohen Temperatur durch Acetylen-Abspaltung der Isolierung.



[124] R. Adams u. R. B. Wearn, J. Amer. chem. Soc. 62, 1233 (1940).

[125] M. P. Cava u. R. Pohlke, J. org. Chemistry 27, 1564 (1962).

[126] M. Avram, I. G. Dinulescu, D. Dinu u. C. D. Nenitzescu, Chem. and Ind. 1962, 555.

[127] M. P. Cava u. M. J. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 81, 5409 (1959); M. Avram, G. D. Mateescu, D. Dinu, I. G. Dinulescu u. C. D. Nenitzescu, Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetări stiint. 9, 435 (1961); Chem. Abstr. 57, 4605 a (1962).

[128] M. P. Cava u. M. J. Mitchell, J. Amer. chem. Soc. 81, 5409 (1959).

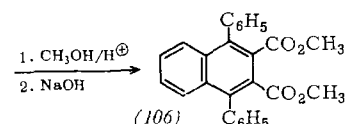
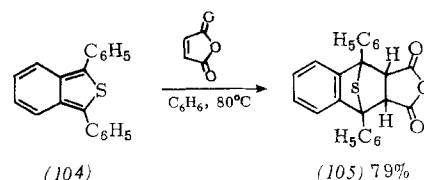
[129] L. Mandell u. W. A. Blanchard, J. Amer. chem. Soc. 79, 6198 (1957).

[130] R. M. Acheson u. J. M. Vernon, J. chem. Soc. (London) 1962, 1148.

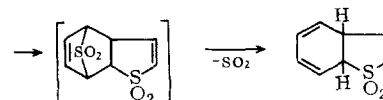
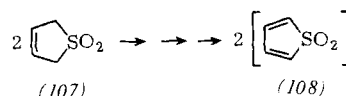
[131] R. M. Acheson u. J. M. Vernon, J. chem. Soc. (London) 1961, 457; s. a. N. W. Gabel, J. org. Chemistry 27, 301 (1962).

[132] L. Mandell, J. U. Piper u. C. E. Pesterfield, J. org. Chemistry 28, 574 (1963).

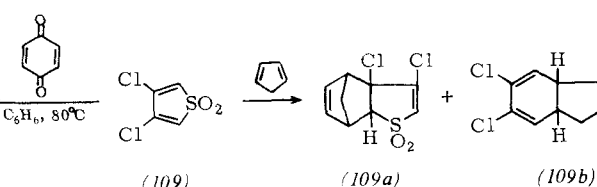
Thiophen konnte noch nicht mit Dienophilen umgesetzt werden; gegenüber Hexachlorcyclopentadien wirkt der Heterocyclus sogar als Dienophil und bildet ein Bisaddukt [133]. 2- und 3-Vinyl-thiophen, bei denen nur eine Doppelbindung des Diensystems dem Heterocyclus angehört, reagieren analog Styrol [134]. Von einigen Benzo[c]thiophenen [135] sei das Diphenyl-Derivat (104) herausgegriffen [136].



Thiophen-1,1-dioxid (108) läßt sich in mehreren Stufen aus dem Butadien-Schwefeldioxid-Addukt (107) in situ bereiten; alle Versuche, (108) zu isolieren oder ab-



zufangen, sind bisher gescheitert [137], denn die Dimerisierung läuft allen Konkurrenzreaktionen den Rang ab. Beim stabilen 3,4-Dichlor-Derivat (109) dagegen gelingen Additionen, wobei (109) teils als Dien, teils als Dienophil in die Reaktion eingeht. Im Beispiel bilden sich in exothermer Reaktion die Addukte (109a) und (109b) in 61 bzw. 16% Ausbeute, bezogen auf (109). Die Dimerisierung tritt erst bei höherer Temperatur ein [138].



[133] H. Hamadait u. M. Neeman, Israel. Pat. 9749; Chem. Abstr. 52, 1263 (1958).

[134] W. Davies u. Q. N. Porter, J. chem. Soc. (London) 1957, 4958, 4961; J. F. Scully u. E. V. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 6329 (1953); J. Szmuszkowicz u. E. J. Modest, J. Amer. chem. Soc. 72, 571 (1950).

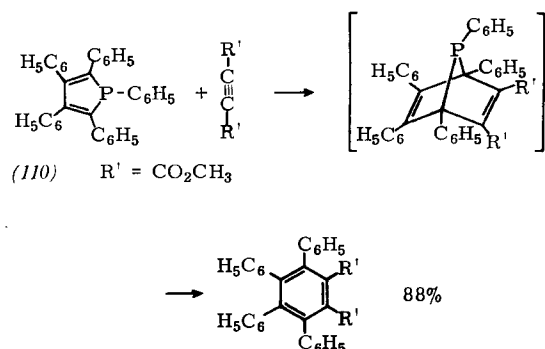
[135] O. Dann, M. Kokorudz u. R. Gropper, Chem. Ber. 87, 140 (1954).

[136] G. Wittig, E. Knauss u. K. Niethammer, Liebigs Ann. Chem. 630, 10 (1960).

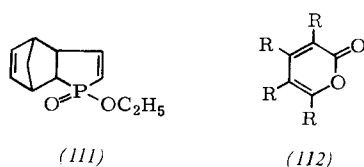
[137] W. J. Bailey u. E. W. Cummins, J. Amer. chem. Soc. 76, 1936 (1954). Über relative Additionsgeschwindigkeiten von SO_2 und Maleinsäureanhydrid an Diene berichten O. Grummitt u. A. L. Endrey, J. Amer. chem. Soc. 82, 3614 (1960).

[138] H. Bluestone, R. M. Bimber, R. Berkey u. Z. Mandel, J. org. Chemistry 26, 346 (1961); US.-Pat. 3 110 739 (12. Nov. 1963), Diamond Alkali Comp., Erf.: R. M. Bimber; Chem. Abstr. 60, 2870b (1964).

Die Umsetzung von Arylphospholen mit Acetylen-dicarbon säureester läßt sich über eine Diensynthese als einleitenden Reaktionsschritt formulieren^[139]; aus dem Pentaphenyl-Derivat (110) beispielsweise bildet sich Tetraphenyl-phthalsäureester in 88-proz. Ausbeute; das



Schicksal des P-haltigen Bruchstücks ist nicht geklärt^[140]. 1-Äthoxyphosphol-1-oxid zeigt wie Thio-phen-1,1-dioxid (108) und Cyclopentadienon (58a) ausgeprägte Dimerisierungstendenz und kann nur mit einem 50- bis 100-fachen Cyclopentadien-Überschuß in Form seines 1:1-Addukts (111) abgefangen werden^[141].



Von den fünfgliedrigen Heterocyclen mit mehreren Hetero-atomen lassen sich nur Oxazole^[142-145] bei Diels-Alder-Additionen erfolgreich einsetzen, Pyrazole, Thiazole, Imidazole und Isoxazole dagegen versagen^[146]. Aus den Addukten der Oxazole mit Dienophilen können durch hydrolytische Aufarbeitung Pyridin-Derivate in guten Ausbeuten gewonnen werden.

Bei den sechsgliedrigen Heterocyclen verdienen die α -Pyrone (112) Erwähnung, die mit Olefinen zu 1:1-Addukten reagieren, während die Diels-Alder-Addukte aus (112) und Acetylenen spontan unter Aromatisierung CO_2 abspalten^[147]. Auch im Perchlor- α -pyron ist die Dienaktivität noch erhalten^[148]. Acridiniumbromid nimmt wie Anthracen Dienophile am mittleren Ring auf^[149]. Daß es sich bei den Additionsverbin-

[139] I. G. M. Campbell, R. C. Cookson u. M. B. Hocking, Chem. and Ind. 1962, 359.

[140] E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).

[141] D. A. Usher u. F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. 86, 4732 (1964).

[142] G. Y. Kondrat'eva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 484; Chem. Abstr. 53, 21940 (1959).

[143] C. D. Nenitzescu, E. Cioranescu u. L. Birladeanu, Commun. Acad. Rep. Populare Romine 8, 775 (1958); Chem. Abstr. 53, 18003 (1959).

[144] Eine elegante Pyridoxin-Synthese über die Dienaddition eines Oxazolderivats beschreiben E. E. Harris, R. A. Firestone, K. Pfister, R. R. Boettcher, F. J. Cross, R. B. Currie, M. Monaco, E. R. Peterson u. W. Reuter, J. org. Chemistry 27, 2705 (1962).

[145] G. Y. Kondrat'eva u. C. H. Huang, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 142, 593 (1962); Chem. Abstr. 57, 2204g (1962).

[146] I. I. Grandberg u. A. N. Kost, J. allg. Chem. (russ.) 29, 1099 (1959); Chem. Abstr. 54, 1500g (1960).

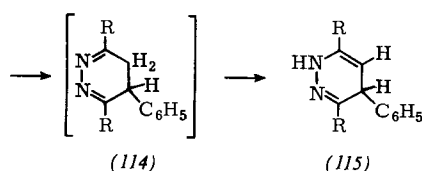
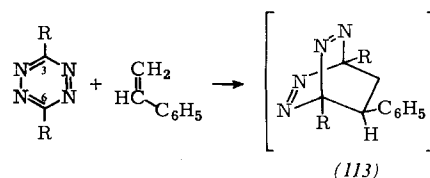
[147] J. D. Bu'Lock u. H. G. Smith, J. chem. Soc. (London) 1960, 502.

[148] G. Märkl, Chem. Ber. 96, 1441 (1963).

[149] C. K. Bradsher u. T. W. G. Solomons, J. Amer. chem. Soc. 80, 933 (1958).

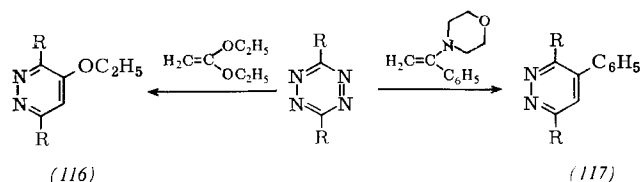
dungen aus 2,3-Dimethylchinoxalin und Alkenen nicht um echte Diels-Alder-Addukte handelt, wurde erst kürzlich nachgewiesen^[150].

Interesse beanspruchen die von Carboni und Lindsey^[151] entdeckten Umsetzungen symmetrischer Tetrazine mit einfachen Olefinen; Avram, Dinulescu, Marica und Nenitzescu^[152] studierten einige Umsetzungen des sehr reaktionsfähigen 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbon säuremethylesters. Unter erstaunlich milden Bedingungen, teilweise bei Raumtemperatur, wird in exothermer Reaktion Stickstoff entbunden. Es entstehen 1,4-Di-hydro-pyridazine, deren Struktur durch NMR-Untersuchungen gesichert ist^[153, 154], in hohen Ausbeuten. Die angegebene Reaktionsfolge mit einer primären Dieno-philaddition in den 3,6-Positionen der Tetrazine zu



$R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CHF}-\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3$

(113) wurde aus mechanistischen Untersuchungen erschlossen^[155]. Bei Verwendung von Enaminen, Enol-äthern oder -estern sowie Ketenacetal gelangt man in vorzüglichen Ausbeuten in Einstufensynthesen direkt zu substituierten Pyridazinen^[154] wie (116) und (117).



$R = \text{C}_6\text{H}_5, 100\%$
 $R = \text{CO}_2\text{CH}_3, 100\%$

(117)

$R = \text{C}_6\text{H}_5, 91\%$
 $R = \text{CO}_2\text{CH}_3, 91\%$

10. Olefine und nichtkonjugierte Diene

Einige besonders reaktionsfähige Dienophile gehen auch mit einfachen Olefinen und nichtkonjugierten Dienen Umsetzungen ein, aus denen 1:1-Addukte resultieren. Die mechanistische Verwandtschaft mit den

[150] C. W. Bird u. G. W. H. Cheeseman, J. chem. Soc. (London) 1962, 3037; E. C. Taylor u. E. Smakula-Hand, J. org. Chemistry 27, 3734 (1962); Tetrahedron Letters 1962, 1225.

[151] R. A. Carboni u. R. V. Lindsey, J. Amer. chem. Soc. 81, 4342 (1959).

[152] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 95, 2248 (1962).

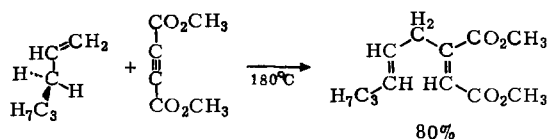
[153] M. Avram, G. R. Bedford u. A. R. Katritzky, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 1053 (1963).

[154] D. Lang, Dissertation, Universität München 1963; J. Sauer, A. Mielert, D. Lang u. D. Peter, Chem. Ber. 98, 1435 (1965).

[155] J. Sauer u. D. Lang, Angew. Chem. 76, 603 (1964).

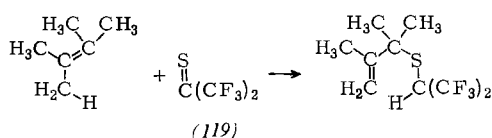
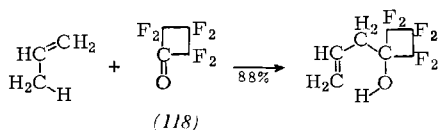
Dienadditionen nach *Diels* und *Alder*^[11] rechtfertigt eine kurze Diskussion.

Das Beispiel der Reaktion von 1-Hexen mit Acetylen-dicarbonsäureester^[156] birgt alle Charakteristika dieses Umsetzungstyps, der von *Alder* in Analogie zur „Dien-Synthese“ als „En-Synthese“ oder „indirekte substituierende Addition“ bezeichnet wurde^[8]; Stets unter Doppelbindungsverschiebung entsteht in stereospezifischer *cis*-Addition das Produkt der Allylsubstitution. Die experimentellen Befunde sowie eine elegante Studie zur asymmetrischen Induktion bei „En-Synthesen“^[157] legen einen Mehrzentren-Mechanismus sehr nahe.



Auch mit Azodicarbonsäureester tritt die „indirekte substituierende Addition“ ein, wie *Huisgen* und *Pohl*^[158] an 1,3-Diaryl-propenen sowie 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin als Olefinkomponente zeigen konnten; radikalische und ionische Reaktionsweisen wurden eindeutig ausgeschlossen. Die Umsetzung des Azoesters mit einfachen Olefinen (1-Hexen, 1-Penten, Cyclopenten und -hexen) verläuft gleichfalls als „En-Synthese“^[159].

Die C=O- und C=S-Funktionen in Chloral^[160], Carbo-nylcyanid^[161], Brenztraubensäure^[162], Perfluorocyclobutanon (118)^[163] und Hexafluorthioacetone (119)^[164] können ebenfalls an En-Synthesen teilnehmen, allerdings gehen Ketone und Thioketone zum Teil mit unterschiedlicher Orientierung in die Reaktion ein.



Die in Abschnitt A gegebene Definition für Diels-Alder-Additionen (zwei π -Bindungen gehen in zwei σ -Bindungen über) trifft auf die Reaktionen von Dienophilen mit Homo-

[156] K. Alder u. H. von Brachel, *Liebigs Ann. Chem.* 651, 141 (1962); s. a. J. C. Sauer u. G. N. Sausen, *J. org. Chemistry* 27, 2730 (1962).

[157] R. K. Hill u. M. Rabinovitz, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 965 (1964).

[158] R. Huisgen u. H. Pohl, *Chem. Ber.* 93, 527 (1960).

[159] O. Achmatowicz u. O. Achmatowicz, *Roczniki Chem.* 36, 1791 (1962); 37, 317 (1963); *Chem. Abstr.* 59, 8610b, 12655e (1963).

[160] M. Vilkas, G. Dupont u. R. Dulou, *Bull. Soc. chim. France* 1955, 799.

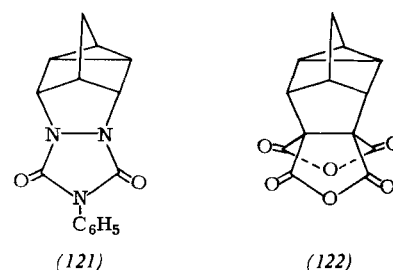
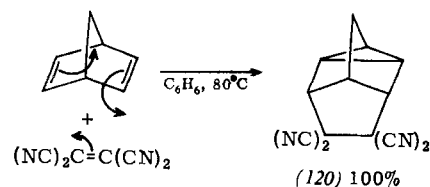
[161] G. I. Birnbaum, *Chem. and Ind.* 1961, 1116.

[162] R. T. Arnold u. P. Veeravagu, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5411 (1960).

[163] D. C. England, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2205 (1961).

[164] W. J. Middleton, E. G. Howard u. W. H. Sharkey, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2589 (1961); *J. org. Chemistry* 30, 1375 (1965); W. J. Middleton u. W. H. Sharkey, *ibid.* 30, 1384 (1965); W. J. Middleton, *ibid.* 30, 1390, 1395 (1965).

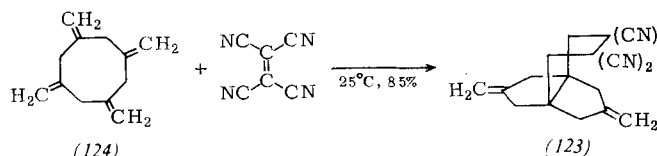
dienen, bei denen die beiden Doppelbindungen durch ein tetraedrisches Zentrum getrennt sind, nicht zu. In den Homo-Diels-Alder-Additionen des Bicycloheptadiens werden 3 neue σ -Bindungen auf Kosten von 3 π -Bindungen in einer 1,5-Addition geknüpft. Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid, das erste Beispiel dieses Reaktionstyps, verläuft in geringer Ausbeute^[165]. Wesentlich ergiebiger ist die Umsetzung



mit den „Rekorddienophilen“ Tetracyanäthylen^[166], 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion^[167] und dem Bis-anhydrid (85)^[105] zu (120), (121) bzw. (122). Acrylnitril^[168], Azodicarbonsäureester^[169], Dicyanacetylen^[96] sowie einige weitere hochreaktionsfähige Cyanäthylene^[169a] lassen sich analog umsetzen.

Die Vereinigung des um eine Doppelbindung reicheren Barreleins (Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triens) mit Alkinen unter Bildung von Homo-Diels-Alder-Addukten gelingt gleichfalls^[170].

Nach dem gleichen Bauprinzip $3\pi \rightarrow 3\sigma$ -Bindungen verläuft auch die 1,5-Addition des Tetracyanäthylens an 1,3,5,7-Tetramethylenocyclooctan (124)^[171] in Tetrahydrofuran.



C) Die Dienophilkomponente

Die enorme präparative Bedeutung der Diels-Alder-Additionen ist in der großen Variationsfähigkeit beider Reaktionskomponenten begründet; die bisherige Diskussion gab einen kleinen Einblick in die Variierbarkeit

[165] E. F. Ullman, *Chem. and Ind.* 1958, 1173.

[166] A. T. Blomquist u. Y. C. Meinwald, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 667 (1959).

[167] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani u. I. D. R. Stevens, *Tetrahedron Letters* 1962, 615.

[168] H. K. Hall, *J. org. Chemistry* 25, 42 (1960). In Gegenwart des Bisacrylnitril-Ni(0)-Komplexes ist die Ausbeute quantitativ: G. N. Schrauzer u. S. Eichler, *Chem. Ber.* 95, 2764 (1962).

[169] S. J. Cristol, E. L. Alfred u. D. L. Wetzel, *J. org. Chemistry* 27, 4058 (1962); R. M. Moriarty, *ibid.* 28, 2385 (1963).

[169a] W. J. Middleton, *J. org. Chemistry* 30, 1402 (1965).

[170] H. E. Zimmerman u. G. L. Grunewald, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1434 (1964).

[171] J. K. Williams u. R. E. Benson, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1257 (1962).

der Diene. Eine knappe Systematik der Dienophile soll hier folgen. Ohne an dieser Stelle auf mechanistische Details einzugehen, sei darauf hingewiesen, daß die Reaktionsfähigkeit der Dienophile eine Funktion der Dienkomponente ist: Bei elektronenreichen Dienen (z. B. Cyclopentadien oder 9,10-Dimethylantracen) beschleunigen elektronenanziehende Liganden X an der Dienophildoppelbindung die Reaktion^[104]; bei elektronenarmen Dienen (z. B. Hexachlorcyclopentadien oder 1,2,4,5-Tetrazinen) haben elektronenspendende Substituenten im Dienophil fördernde Wirkung^[154,155,172].

1. Offenkettige Alkene und Alkine

Die gegenüber elektronenreichen Dienen geringe Reaktionsfähigkeit des Äthylens und der Allylverbindungen schränkt die Verwendung dieser Dienophile ein; das bei höheren Reaktionstemperaturen notwendige Arbeiten in Druckgefäßen ist im Laboratorium gleichfalls hinderlich. Unter den monosubstituierten Äthylenen erfreuen sich Acrolein, Acrylsäureester oder -nitril sowie Styrol-derivate und Nitroolefine^[173] größerer Beliebtheit. 1,1-Disubstituierte Olefine (z. B. Methylmalonester und 1,1-Dicyanäthylen) sind viel reaktionsfähiger als ihre 1,2-disubstituierten Isomeren (Fumarsäureester bzw. -nitril)^[104]. Tri- und tetrasubstituierte Olefine mit mehreren aktivierenden Substituenten vergrößern die präparativen Möglichkeiten erheblich. An die interessanten Umsetzungen des Tri- und Tetracyanäthylens sei an dieser Stelle besonders erinnert^[174,175].

Acetylen selbst läßt sich mit elektronenreichen Dienen nur unter schärferen Bedingungen umsetzen; das Arbeiten mit größeren Mengen Acetylen unter Druck im Laboratorium ist nicht ungefährlich. Die Reaktion von Dienen mit Vinylbromid und die anschließende Abspaltung von HBr aus dem Diels-Alder-Addukt führt allerdings zum gleichen Produkt wie die direkte Addition von Acetylen. Unter den Dienophilen, die sich von mono- und disubstituierten Alkinen ableiten, sind Propiolsäure, Phenylpropiolsäure und Acetylendicarbonsäureester besonders zu erwähnen. Dicyanacetylen und Hexafluor-2-butin wurden bereits in Abschnitt B 10 bzw. B 8 behandelt^[95,96].

2. Allene

Nur gegenüber elektronenarmen Dienen, beispielsweise Hexachlorcyclopentadien, zeigt Allen selbst genügend Aktivität^[176]. Auf den Umweg einer Addition von Allylbromid und anschließender HBr-Eliminierung, der

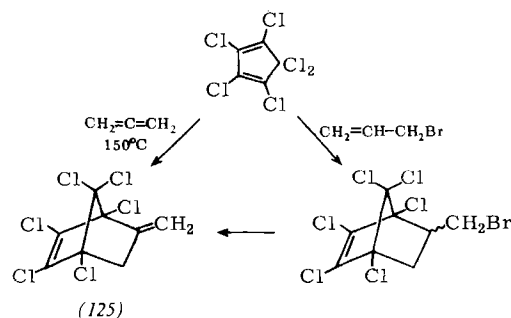
[172] J. Sauer u. H. Wiest, *Angew. Chem.* 74, 353 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 269 (1962); H. Wiest, Dissertation, Universität München 1963.

[173] Übersicht über Diensynthesen mit Nitroverbindungen: S. S. Novikov, G. A. Shvekhgeimer u. A. A. Dudinskaya, *Russ. chem. Reviews* (Engl. Übers. von Fortschr. Chem.) 29, 79 (1960).

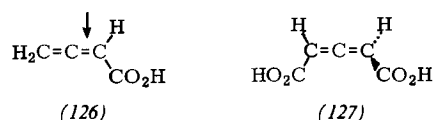
[174] C. L. Dickinson, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 6132 (1960).

[175] T. L. Cairns u. B. C. McKusick, *Angew. Chem.* 73, 520 (1961).

[176] H. Pledger, *J. org. Chemistry* 25, 278 (1960).

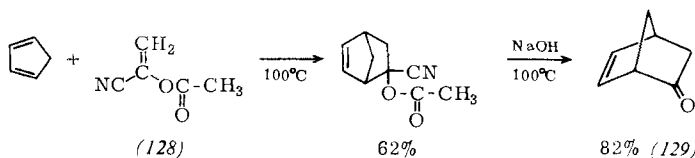


im vorstehenden Beispiel der strukturellen Sicherung des Allen-Addukts (125) diene, sei hingewiesen^[177]. Cyclopentadien vereinigt sich mit Allencarbonsäure (126) in 84-proz. Ausbeute zu einem 1:1-Addukt; das Dienophil reagiert dabei als Acrylsäure-Derivat an der markierten Doppelbindung^[178].



Die absolute Konfiguration der Allendicarbonsäure (127) bestimmte Agosta^[179]; eine Dienaddition an Cyclopentadien bildete den einleitenden Schritt der Reaktionsfolge.

Umfangreiche Untersuchungen von Staudinger^[180] zeigten, daß bei Ketenen die Vierring-Cycloaddition zu Cyclobutan-Derivaten vor der Sechsring-Bildung bevorzugt ist. Auf einen Kunstgriff zur Bereitung der Diels-Alder-Addukte des Ketens selbst machten Bartlett und Mitarbeiter aufmerksam^[181]. Das Dien wird mit 1-Cyan-vinylacetat (128) zu einem Addukt umgesetzt, das durch alkalische Hydrolyse das gewünschte Keton (129) liefert.



3. Cyclische Dienophile

Unter den gekreuzt konjugierten Dienophilen kommt den Derivaten des p-Benzochinons die größte Bedeutung zu^[13]. Gegenüber elektronenreichen Dienen erweisen sich die mit elektronenanziehenden Liganden substituierten Chinone als besonders reaktionsfähig.

[177] R. Riemschneider, F. Herzel u. H. J. Koetsch, *Mh. Chem.* 92, 1070 (1961).

[178] E. R. H. Jones, G. H. Mansfield u. M. C. Whiting, *J. chem. Soc. (London)* 1956, 4073.

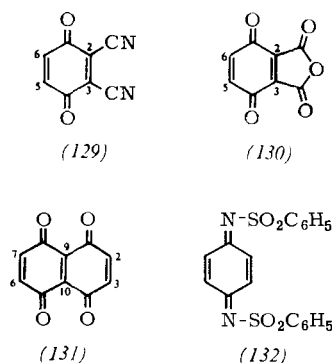
[179] W. C. Agosta, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 110 (1962); 86, 2638 (1964).

[180] H. Staudinger: *Die Ketene*. F. Enke, Stuttgart 1912; s. a. H. L. Dryden, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 2841 (1954); A. T. Blomquist u. J. Kwiatek, *ibid.* 73, 2098 (1951); W. Rellensmann u. K. Hafner, *Chem. Ber.* 95, 2579 (1962); s. a. [1].

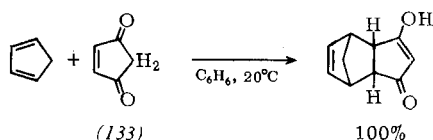
[181] P. D. Bartlett u. B. E. Tate, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2473 (1956); C. H. DePuy u. P. R. Story, *ibid.* 82, 627 (1960).

[182] J. Sauer u. B. Schröder, unveröffentlicht; Dissertation B. Schröder, Universität München, 1965.

Das Dicyanichinon (129) reagiert langsamer als Tetra-cyanäthylen, Chinondicarbonsäureanhydrid (130) da-gegen wesentlich rascher^[182].

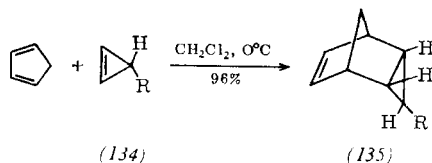


Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien^[182] und 1,2-Bis-methylen-cyclobutan^[183] lagern sich bei (129), (130) und 1,4,5,8-Naphthodichinon (131)^[182] erwartungsgemäß an der stärker aktivierten Doppelbindung [bei (129) und (130) in 2,3-, bei (131) in 9,10-Stellung] zum Monoaddukt an. Mit Butadien beobachtet man eine interessante Abweichung: (129) bildet zwei Monoaddukte durch Reaktion der 5,6- und der 2,3-Position (16 bzw. 62 %) ^[184], bei (131) entstehen ein 2:1-Addukt (Anlagerung in 2,3- und 6,7-Stellung) und ein 1:1-Addukt (Reaktion der 9,10-Doppelbindung) in vergleich-baren Ausbeuten^[182], (130) dagegen nimmt Butadien in etwa 75-proz. Ausbeute in 2,3-Position auf^[182]. Eine befriedigende Erklärung für dieses Phänomen steht noch aus. Auch in N,N'-Disulfonyl-chinondiimin [z. B. (132)] ist die dienophi-le Aktivität der p-Benzochinone erhalten geblieben^[185]. Das völlig in der Diketof orm vorliegenden Cyclopent-1-en-3,5-dion (133) macht durch seine Dienadditionen enolisierte 1,3-Diketocyclopentane leicht zugänglich^[186].



Eine größere Zahl stark winkelgespannter cyclischer Olefine und Acetylene fand in den letzten Jahren als Dienophil Verwendung. Mit der Adduktbildung ist schon im Übergangszustand ein Nachlassen der Winkel-deformation verbunden; dies wirkt als treibende Kraft bei der Diels-Alder-Addition.

Cyclopropen [(134), R = H] vereinigt sich mit Cyclo-pentadien selbst bei 0 °C rasch und stereospezifisch zum endo-Addukt [(135), R = H]^[187]. Methylcyclopropen



[183] H. D. Hartzler u. R. E. Benson, J. org. Chemistry 26, 3507 (1961).

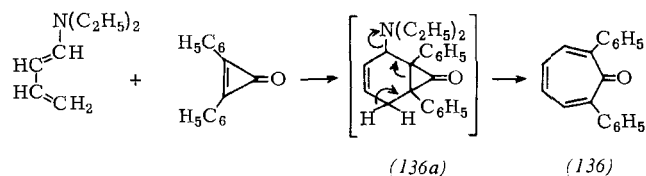
[184] M. F. Ansell, B. W. Nash u. D. A. Wilson, J. chem. Soc. (London) 1963, 3006, 3012.

[185] Übersicht: R. Adams u. W. Reifschneider, Bull. Soc. chim. France 1958, 23.

[186] C. H. DePuy u. E. F. Zaweski, J. Amer. chem. Soc. 81, 4920 (1959); C. H. DePuy u. C. E. Lyons, ibid. 82, 631 (1960).

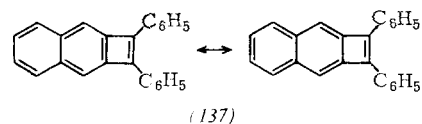
[187] K. B. Wiberg u. W. J. Bartley, J. Amer. chem. Soc. 82, 6375 (1960).

reagiert analog zu (135), R = CH₃^[188], während Di-methylcyclopropen, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht reagiert^[188]. Aus Triphenylcyclopropen und Te-traphenyl-cyclopentadienon entsteht über das 1:1-Pri-märaddukt durch CO-Eliminierung Heptaphenylcyclo-heptatrien^[189]. Aus Diphenylcyclopropenon und 1-Di-äthylamino-butadien bildet sich in siedendem Benzol in



einer Eintopfreaktion 2,7-Diphenylcyclohepta-2,4,6-tri-enon (136) in fast 70-proz. Ausbeute^[189a]; das vermut-lich intermediär auftretende Addukt (136a) unterliegt einer Eliminierungs- und Valenzisomerisierungsreak-tion zu (136).

Auch in Cyclobuten-Abkömmlingen wirkt sich die Winkelspannung noch reaktionsfördernd aus; 3,3,4,4-Tetrafluorcyclobuten setzt sich mit Dienen unter bemer-kenswert milden Bedingungen um^[190], ebenfalls un-gesättigte Vierringsulfone^[190a]. Abfangreaktionen mit dem vermutlich „in situ“ auftretenden Benzocyclo-butadien (vgl. Abschnitt B 9) verlaufen bei Raumtem-peratur. Das isolierbare Cyclobutadien-Derivat (137)



erweist sich gleichfalls als sehr reaktionsfähiges Dieno-phil^[191]. Das entsprechende Mono- und das Dibrom-naphthocyclobutadien sind zu kurzlebig und konnten nur abgefangen werden^[191a].

Die sp-Hybridisierung bedingt den linearen Bau der Acetylen-Dreifachbindung und erlaubt den spannungs-freien Einbau dieses Strukturelements erst in Ringen mit neun oder mehr Gliedern. Die mit abnehmender Ringgröße in der Reihe Cyclooctin → Cyclopentin zu-nehmende Winkeldeformation manifestiert sich in einer wachsenden Neigung zu Additionsreaktionen; Cyclooc-tin zeigt ausgeprägte Dienophileigenschaften. Die nie-deren Cycloalkine konnten nicht isoliert, jedoch durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden^[192]: Cyclo-

[188] G. L. Closs, L. E. Closs u. W. A. Böll, J. Amer. chem. Soc. 85, 3796 (1963); s. a. M. A. Battiste, Tetrahedron Letters 1964, 3795.

[189] M. A. Battiste, Chem. and Ind. 1961, 550.

[189a] J. Cicibattini u. G. A. Berchtold, J. Amer. chem. Soc. 87, 1404 (1965).

[190] R. J. Shozda u. R. E. Putnam, J. org. Chemistry 27, 1557 (1962).

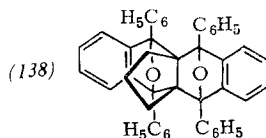
[190a] Beispielsweise L. A. Paquette, J. org. Chemistry 30, 629 (1965); D. C. Dittmer u. N. Takashina, Tetrahedron Letters 1964, 3809.

[191] M. P. Cava, B. Hwang u. J. P. van Meter, J. Amer. chem. Soc. 85, 4032 (1963).

[191a] M. P. Cava u. M. Hwang, Tetrahedron Letters 1965, 2297.

[192] G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961); G. Wittig u. R. Pohlke, ibid. 94, 3276 (1961); weitere Arbeiten über cycli-sche Alkine: G. Wittig u. J. Weinlich, ibid. 98, 471 (1965).

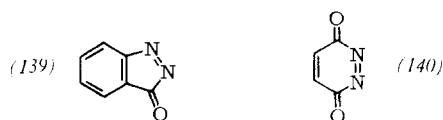
pentin liefert beispielsweise mit Diphenylisobenzofuran das Bisaddukt (138).



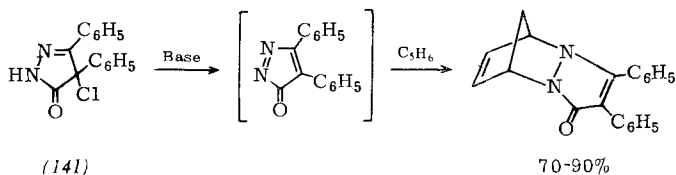
Arine, z. B. Dehydrobenzol (80) (vgl. auch Abschnitt B 8), präsentieren sich in einer mesomeren Grenzstruktur als cyclische Acetylene. In brillanten Arbeiten erschlossen Wittig und seine Schule^[193] die Diels-Alder-Additionen der „Dehydroaromaten“-Zwischenstufen. Cyclopentadien^[193], Cyclohexadien^[194], ja selbst Benzol und Naphthalin^[195] addieren sich an die hochreaktionsfähige Spezies C_6H_4 (80). Auch in den „Dehydroaromaten“ der Pyridinreihe sowie bei Chinolinderivaten bleibt die dienophile Aktivität erhalten^[196].

4. Cyclische Azoverbindungen

Einigen cyclischen Azoverbindungen, die erst jüngst synthetisiert wurden, kommt hohe Dienophilaktivität zu; allerdings handelt es sich dabei nur zum Teil um isolierbare, lagerfähige Substanzen. So konnten Indazol-3-on (139)^[197], 2,3-Diaza-p-benzochinon (140)^[198] und 2,3-Diaza-1,4-naphthochinon durch ihre Reaktionen mit Dienen bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden; in allen Fällen gelang die Darstellung der Azoverbindungen durch Oxidation der cyclischen Hydrazoverbindungen. Die Diene lagern sich am $-N=N-$ -Bindungssystem von (139) und (140) an. Auch bei der



Enthalogenierung des Pyrazolinons (141) ist es sinnvoll, eine Zwischenstufe mit cyclischer Azogruppierung zu postulieren^[199].



[193] G. Wittig, Angew. Chem. 69, 245 (1957); 74, 479 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 415 (1962); G. Wittig, W. Uhlenbrock u. P. Weinhold, Chem. Ber. 95, 1692 (1962).

[194] H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1657 (1961).

[195] R. G. Miller u. M. Stiles, J. Amer. chem. Soc. 85, 1798 (1963).

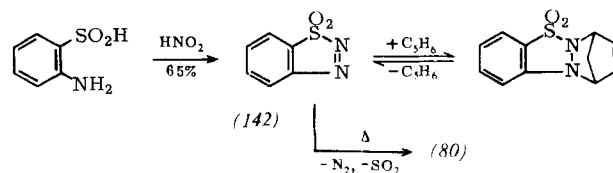
[196] T. Kauffmann u. F. P. Boettcher, Chem. Ber. 95, 949, 1528 (1962); R. J. Martens u. H. J. den Hertog, Tetrahedron Letters 1962, 643.

[197] E. F. Ullman u. E. A. Bartkus, Chem. and Ind. 1962, 93.

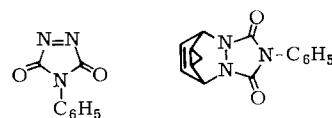
[198] T. J. Kealy, J. Amer. chem. Soc. 84, 966 (1962); R. A. Clement, J. org. Chemistry 25, 1724 (1960); 27, 1115 (1962).

[199] L. A. Carpino, P. H. Terry u. S. D. Thatte, Tetrahedron Letters 1964, 3329.

Die cyclischen Verbindungen (142)^[200] und (143)^[167] lassen sich dagegen isolieren. (142) lagert Cyclopentadien reversibel an; wenig oberhalb Raumtemperatur bietet (142) einen ergiebigen Zugang zu Dehydrobenzol (80).

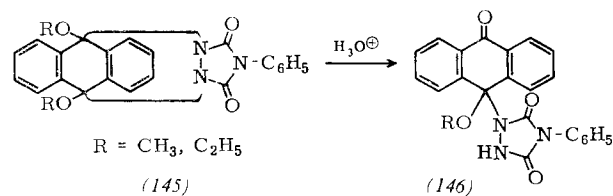


4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (143) erwies sich in kinetischen Versuchen als äußerst additionsfreudiges Dienophil, das vielfach dem Tetracyanäthylen überlegen ist^[182]; mit Cycloheptatrien vereinigt es sich bereits bei



(143)

(144)



(145)

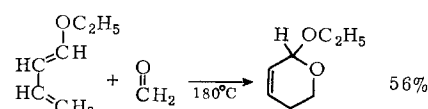
(146)

-50°C zu (144)^[167]. Die Diels-Alder-Addukte (145) mit 9,10-Dialkoxyanthracenen unterliegen bei Raumtemperatur einer säurekatalysierten Umlagerungsreaktion zu (146)^[182].

5. Weitere Dienophile mit Heteroatomen

Der Austausch des Kohlenstoffs in der Dienkette gegen Heteroatome gelingt nur in Einzelfällen, wie die Beispiele der α,β -ungesättigten Aldehyde und Ketone und der 1,2,4,5-Tetrazine gezeigt hatten (vgl. Abschnitt B 2 und B 9). Im Dienophil dagegen kann man häufig ohne Einbuße an Aktivität eines oder beide C-Atome der Dienophil-Mehrfachbindung durch Heteroatome ersetzen. Die in Abschnitt C 4 besprochenen cyclischen Azoverbindungen illustrierten dies bereits.

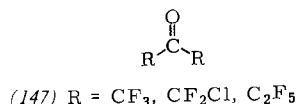
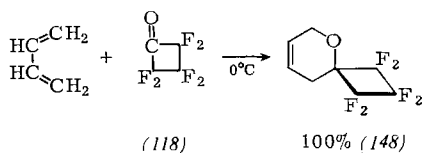
Carbonylfunktionen in Aldehyden und Ketonen lassen sich vorzüglich an Diene addieren, wenn die $C=O$ -Doppelbindung durch geeignete Substituenten an Elektronen verarmt ist. Formaldehyd reagiert noch träge^[201],



[200] G. Wittig u. R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2718 (1962).

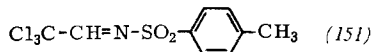
[201] D. G. Kubler, J. org. Chemistry 27, 1435 (1962); T. L. Gresham u. T. R. Steadman, J. Amer. chem. Soc. 71, 737 (1949).

die Reaktionsfähigkeit steigt beim Übergang zu Chloral [202], Mesoxalsäureester oder seinem Nitril [203] und erreicht beim perfluorierten Cyclobutanon (118) ein Maximum [204, 104]; auch andere Fluorketone (147)



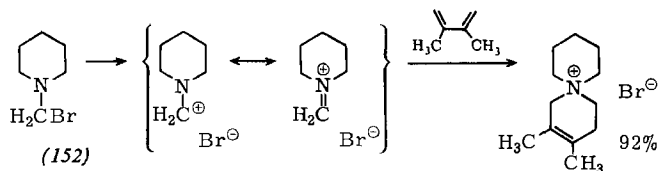
reagieren leicht [205], Glyoxylsäureester und seine Halbacetale lassen sich gleichfalls mit Dienen zu partiell hydrierten Pyranen umsetzen [206].

Während sich das C=S-Bindungssystem als vorzügliches Dipolarophil erwies [2], waren bis vor kurzem nur wenige Beispiele für eine dienophile Aktivität bekannt; die dienophilen Systeme (119), (149) und (150) tragen elektronenanziehende Liganden [164].

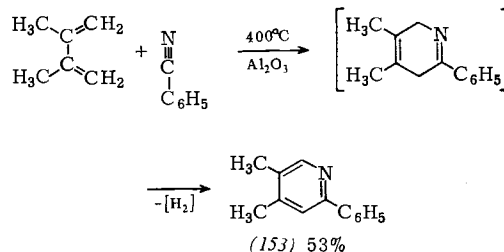


Neuere Untersuchungen [164, 206a] zeigen, daß auch einfache Thioketone, beispielsweise Thiofluorenon, bereits bei Raumtemperatur mit Dienen zu Diels-Alder-Addukten reagieren. Offensichtlich wurde die dienophile Qualität von Verbindungen mit der C=S-Doppelbindung, nicht zuletzt wegen ihrer geruchlichen Nachteile, übersehen. Hier bietet sich vermutlich ein weites Feld der präparativen Anwendung.

Unter Schiff-Basen [207], Immoniumsalzen [208] und Nitrilen [209] (diese reagieren erst bei hoher Temperatur) findet man zuweilen C=N- oder C≡N-Heterodienophile. (151) vereinigt sich in meist hohen Ausbeuten (>90 %) mit Dienen zu Diels-Alder-Addukten [207]. Die

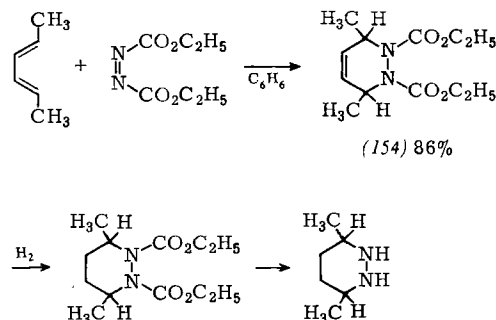


aus α-Halogenaminen wie (152) sicherlich intermediär gebildeten Immoniumsalze machen spirocyclische Ammoniumverbindungen zugänglich [208]. Einfache Nitrile wie Benzonitril, Acetonitril oder Dicyan lagern sich erst um 400 °C an Diene an; es entstehen sofort die Produkte



einer anschließenden Dehydrierung, z. B. (153) [209]. α-Ketonitrile und Cyanpyridine reagieren bereits bei etwa 250 °C [210].

Mit am längsten bekannt sind die Additionsreaktionen des Azodicarbonsäureesters [5]. In meist ausgezeichneten Ausbeuten lassen sich Tetrahydropyridazine wie (154) isolieren [211, 212], die in cyclische Hydrazinderivate umgewandelt werden können.



Die Diels-Alder-Addukte, z. B. (4), führen in manchen Fällen zu neuen Azoverbindungen, wie (155), die ihrerseits zu interessanten Reaktionen fähig sind und neue Verbindungen erschließen [213, 214].

[202] W. J. Dale u. A. J. Sisti, J. Amer. chem. Soc. 76, 81 (1954).

[203] O. Achmatowicz u. A. Zamojski, Bull. Acad. polon. Sci., Cl. III, 5, 927 (1957); Chem. Abstr. 52, 6333 (1958).

[204] D. C. England, J. Amer. chem. Soc. 83, 2205 (1961); US-Pat. 3036091 (22. Mai 1962); Chem. Abstr. 57, 16567e (1962).

[205] W. J. Linn, J. org. Chemistry 29, 3111 (1964).

[206] Y. A. Arbuzov, E. M. Klimov u. E. I. Klimova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 142, 341 (1962); Chem. Abstr. 57, 765i (1962).

[206a] A. Schönberg u. B. König, Tetrahedron Letters 1965, 3361.

[207] G. Kresze u. R. Albrecht, Chem. Ber. 97, 490 (1964); siehe auch R. Albrecht u. G. Kresze, ibid. 98, 1431 (1965).

[208] H. Böhme, K. Hartke u. A. Müller, Chem. Ber. 96, 607 (1963).

[209] G. J. Janz u. A. G. Keenan, Canad. J. Chem. 25 B, 283 (1947); G. J. Janz u. W. J. H. McCulloch, J. Amer. chem. Soc. 77, 3143 (1955); G. J. Janz u. A. R. Monahan, J. org. Chemistry 29, 569 (1964).

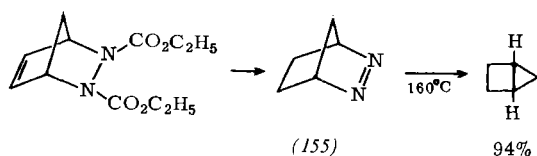
[210] Beispiel: W. Polaczkowa u. J. Wolinski, Roczniki Chem. 26, 407 (1952); Chem. Abstr. 48, 11359 (1954); W. Polaczkowa, T. Jaworski u. J. Wolinski, ibid. 27, 468 (1953); Chem. Abstr. 49, 3181 (1955); T. Jaworski u. W. Polaczkowa, ibid. 34, 887 (1960); Chem. Abstr. 55, 8407d (1961); T. Jaworski, ibid. 35, 1309 (1961); Chem. Abstr. 57, 5888i (1962).

[211] P. Baranger u. J. Levisalles, Bull. Soc. chim. France 1957, 704; P. Baranger, J. Levisalles u. M. Vuidart, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 1365 (1953).

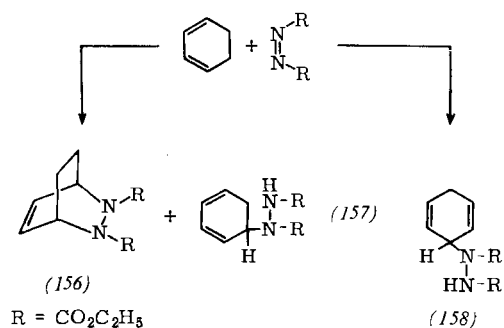
[212] K. Alder u. H. Niklas, Liebigs Ann. Chem. 585, 81, 97 (1954); J. C. J. McKenzie, A. Rodgman u. G. F. Wright, J. org. Chemistry 17, 1666 (1952); A. Rodgman u. G. F. Wright, J. org. Chemistry 18, 465 (1953); Y. S. Shabarov, N. I. Vasil'ev u. R. Y. Levina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 129, 600 (1959); Chem. Abstr. 54, 14259 (1960).

[213] R. Criegee u. A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

[214] Versuche mit Hexachlorcyclopentadien und Azoverbindungen: J. G. Kuderna, J. W. Sims, J. F. Wikstrom u. S. B. Soloway, J. Amer. chem. Soc. 81, 382 (1959).

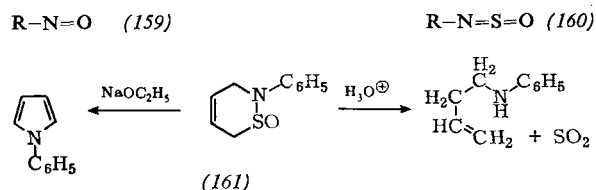


Die in Abschnitt B 10 angedeutete Möglichkeit einer radikalischen Allylsubstitution^[215] oder einer Mehrzentrenreaktion unter Doppelbindungsverschiebung bei der Umsetzung von Azodicarbonsäureestern mit Olefinen besteht prinzipiell auch bei Dienen und erschwert bei den Diels-Alder-Additionen zuweilen die konstitutionelle Sicherung der 1:1-Addukte. Scheinbar unwesentliche Änderungen in den Reaktionsbedingungen führen zur Bildung verschiedener Produkte^[216]. So erhält man aus Azodicarbonsäureester und Cyclohexa-1,3-dien bei 20 °C in Cyclohexan die Verbindungen (156) und (157) in exothermer Reaktion (zusammen 89 % Ausbeute). Ohne Lösungsmittel bildet sich zwischen 20 und 80 °C nur



(158). Vielleicht bietet der kürzlich von Askani^[216a] entdeckte Einfluß von Licht auf den Reaktionsablauf eine Erklärung für die scheinbaren Diskrepanzen: Aus Cyclohexadien und Azodicarbonsäureester bildet sich bei Bestrahlung mit einem Hg-Hochdruckbrenner nur das Addukt (156) zu 87 %.

Schließlich besteht auch die Möglichkeit, die beiden C-Atome der Dienophil-Doppelbindung gegen zwei verschiedene Heteroatome auszutauschen: Nitrosoverbindungen (159) und N-Sulfinylverbindungen (160) bilden bei der Anlagerung an Diene heterocyclische Sechsringe^[31,217]. Die Addukte der Nitrosoaromaten lassen sich leicht hydrogenolytisch in cis-1,4-Aminoalkohole umwandeln^[218], die Dienaddukte der N-Sulfinylverbindungen wie (161) geben Anlaß zu einer Fülle neuer Reaktionen^[217], wie für zwei Beispiele gezeigt sei.



[215] R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel u. A. Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 (1954); R. Huisgen u. F. Jakob, ibid. 590, 37 (1954).

[216] S. G. Cohen u. R. Zand, J. Amer. chem. Soc. 84, 586 (1962); B. T. Gillis u. B. E. Beck, J. org. Chemistry 27, 1947 (1962); B. Franzus u. J. H. Surridge, J. org. Chemistry 27, 1951 (1962); s. a. M. Cais in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience Publishers, New York 1964, S. 739.

[216a] R. Askani, Chem. Ber. 98, 2551 (1965).

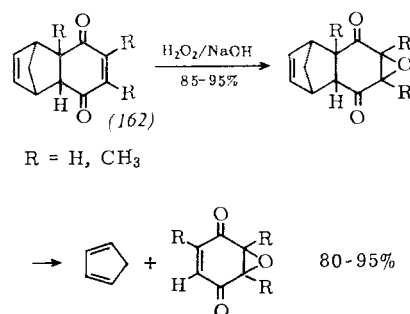
[217] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla u. A. Trede, Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 89 (1962); G. Kresze u. J. Firl, Angew. Chem. 76, 439 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 382 (1964); E. S. Levchenko, J. G. Bal'on u. A. V. Kirsanov, J. gen. Chem. UdSSR (Engl. Übers. von J. allg. Chem.) 33, 1546 (1963).

Die 1:1-Additionsverbindungen aus Dienen und molekularem Sauerstoff, die sich vielfach bei Belichtung bilden^[219], kann man in einigen Fällen formal als Diels-Alder-Addukte auffassen. Sie sollen jedoch in diesem Aufsatz nicht besprochen werden.

D) Retro-Diels-Alder-Reaktionen

Die Dienadditionen sind, oft unter erstaunlich milden Bedingungen, reversibel; am Beispiel der Fulvene und Furane (Abschnitt B 5 und B 9) haben wir bereits diese Fähigkeit zur Retro-Diels-Alder-Reaktion aufgezeigt. Manche Addukte lassen sich chemisch modifizieren und trotzdem noch in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion spalten. Dabei erhält man ein modifiziertes Dien und/oder Dienophil. Daß die Retro-Diels-Alder-Reaktionen vielfach präparatives Interesse beanspruchen, mögen die folgenden Beispiele illustrieren.

Die Alkali-Labilität der einfachen p-Benzochinone verhindert ihre Epoxidation mit alkalischem H_2O_2 . Dagegen lassen sich die Benzochinon-Addukte (162) des Cyclopentadiens leicht epoxidieren; die Pyrolyse bei 420 °C/10 Torr liefert glatt die gewünschten Chinon-epoxide^[220].



Eine große Zahl weiterer Beispiele sei nur angedeutet: Die Darstellung 6,6-disubstituierter Cyclohexadienone aus dimeren Fulvenepoxiden^[91], von o-Chinodimethan^[48,49], von Acetylendicarbonsäuredichlorid aus dem Anthracenaddukt der freien Säure^[221] und die Überführung von 1-Vinyl-cyclohexen in Vinylcyclohexan über das Anthracenaddukt^[222]. Die Ortsbestimmung von Liganden im Cycloheptatrienring gelang über die Addition von Acetylendicarbonsäureester und die Pyrolyse des Addukts zu substituiertem Phthalsäureester^[223]. Die kurzfristige Existenz des Isobenzofurans

[218] G. Kresze u. G. Schulz, Tetrahedron 12, 7 (1961); Chem. Ber. 96, 2165 (1963).

[219] G. O. Schenck, Naturwissenschaften 35, 28 (1948); Angew. Chem. 64, 12 (1952); A. Schönberg: Präparative Organische Photochemie. Springer-Verlag, Berlin 1958; s. a. [8]; K. Gollnick u. G. O. Schenck in: Organic Photochemistry. Internat. IUPAC-Symposium, Straßburg 1964; Butterworths, London 1965.

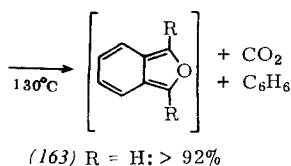
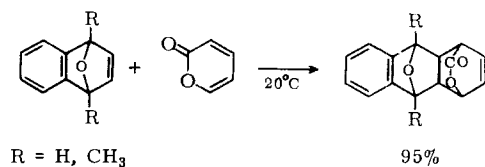
[220] K. Alder, F. H. Flock u. H. Beumling, Chem. Ber. 93, 1896 (1960).

[221] O. Diels u. W. E. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1173 (1938).

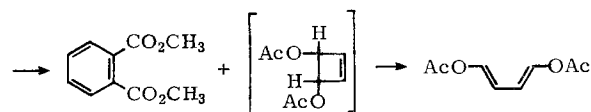
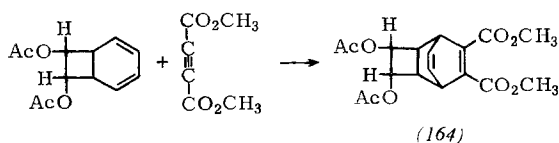
[222] L. H. Slaugh u. E. F. Magoon, J. org. Chemistry 27, 1037 (1962).

[223] K. Alder, R. Maders, W. Krane u. P. Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 627, 59 (1959); K. Alder, H. Jungen u. K. Rust, ibid. 602, 94 (1957); W. v. E. Doering, G. Laber, R. von der Wahl, N. F. Chamberlain u. R. B. Williams, J. Amer. chem. Soc. 78, 5448 (1956).

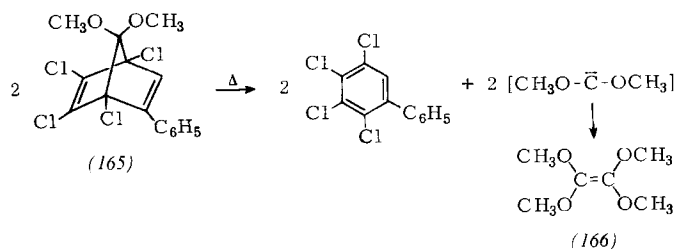
[(163), R = H] und seines Dimethylderivats konnte gleichfalls erstmals bei der Retro-Diels-Alder-Reaktion durch Abfangversuche nachgewiesen werden [224].



Nicht immer spalten sich bei der Pyrolyse die Bindungen, welche bei der Addition geknüpft worden waren, wie ein hübsches Beispiel von Criegee [225] zeigt. Das



Addukt (164) zersetzt sich bei $\approx 200^\circ\text{C}/18$ Torr in Phthalsäuredimethylester und Diacetoxybutadien. Tetramethoxy-äthylen (166) gewannen erstmals Hoffmann und Häuser [226] durch Retro-Dielsynthese über das leicht zugängliche Addukt (165) aus 5,5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien und Phenylacetylen.



Die Addukte von Tri- und Tetracyanäthylen, Dicyan-p-benzochinon und Dicyanmaleinimid an 9,10-Dialkoxyanthracene zerfallen in Lösung bereits bei Raumtemperatur, teilweise unmeßbar rasch, in die Komponenten [227]; an die Darstellung der Verbindung C₆O₆ in

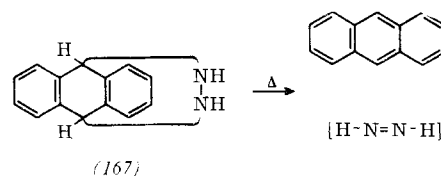
[224] L. F. Fieser u. M. J. Haddadin, J. Amer. chem. Soc. 86, 2081 (1964).

[225] R. Criegee, W. Hörauf u. W. D. Schellenberg, Chem. Ber. 86, 126 (1953).

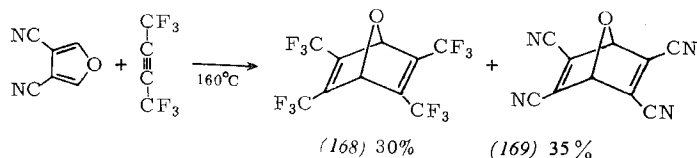
[226] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Tetrahedron Letters 1964, 197.

[227] J. Sauer, R. Wiemer u. A. Mielert, unveröffentlicht.

Lösung (Abschnitt B 8) auf analogem Weg sei nochmals erinnert. Das Hydrolyseprodukt (167) des Addukts aus Azodicarbonsäureester und Anthracen liefert in warmem Äthanol das zu stereospezifischen cis-Additionen befähigte Diimid [228].



Einer Vielzahl von Additions- und Spaltungsschritten dürften die Verbindungen (168) und (169) entstammen, die als einzige Reaktionsprodukte isoliert wurden. Ver-



mutlich gewährleistet hier die Reversibilität des Additionsschrittes die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts [229].

Ein besonders hübsches Beispiel für eine Retro-Diels-Alder-Reaktion steuerten kürzlich Vogel und Mitarbeiter bei [230]. Das Addukt (77a) (s. Abschnitt B 8) zerfällt bei $400^\circ\text{C}/1$ Torr in 45-proz. Ausbeute zu dem bindungstheoretisch sehr interessanten Benzocyclopropan und Phthalsäureester.

E) Ausblick

Jede kürzere Darstellung der Diels-Alder-Reaktion muß notgedrungen sehr lückenhaft bleiben. Die hier vielfach nur skizzenhaft mögliche Diskussion der Reaktionsweisen von Dien und Dienophil deutet jedoch bereits an, daß der präparative Reichtum der Dienadditionen auch heute noch nicht ausgeschöpft ist. Auf die durch Lichteinstrahlung ausgelösten Diels-Alder-Reaktionen konnte nicht eingegangen werden.

Neben den präparativen Untersuchungen liefen bereits seit Entdeckung dieser Cycloaddition zu Sechsringen Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufs. Über systematische mechanistische Studien unter Einschluß stereochemischer und kinetischer Befunde, von Orientierungs- und Katalysephänomenen wird im zweiten Teil dieses Aufsatzes berichtet werden.

Eingegangen am 9. März 1965

[A 486]

[228] E. J. Corey u. W. L. Mock, J. Amer. chem. Soc. 84, 685 (1962); s. a. J. K. Stille u. T. Anyos, J. org. Chemistry 27, 3352 (1962).

[229] C. D. Weis, J. org. Chemistry 27, 3693 (1962).

[230] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.