

# ANGEWANDTE CHEMIE

92. Jahrgang 1980  
Heft 10  
Seite 773–868

## Mechanistische Aspekte der Diels-Alder-Reaktion: Ein kritischer Rückblick

Von Jürgen Sauer und Reiner Sustmann<sup>[\*]</sup>

*Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Frage nach dem zeitlichen Ablauf der Bindungsschließung stellt sich bei allen Typen von Cycloadditionsreaktionen. Durch stereochemische Untersuchungen und Studien zur Regiospezifität sowie intensive kinetische Untersuchungen unter Berücksichtigung von Substituenten- und Solvenceffekten sowie Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktion lassen sich in vielen Fällen mechanistische Aussagen über die Diels-Alder-Reaktion gewinnen. Theoretische Interpretationsversuche, ab-initio- und semiempirische Berechnungen, Modellbetrachtungen, die Anwendung der Grenzorbital-(FMO-)Methode sowie thermochemische Messungen ermöglichen eine Beschreibung der Energiehyperfläche dieser [4 + 2]-Cycloadditionen. Es wird versucht, unter Einschluß aller experimentellen und theoretischen Kriterien eine Abgrenzung der mechanistischen Alternativen – Einstufenreaktion versus Zweistufenreaktion – zu erreichen.

### 1. Einleitung

Liest man die 1. Mitteilung über „Synthesen in der hydroaromatischen Reihe“ von *Otto Diels* und *Kurt Alder*<sup>[1]</sup>, so ahnt man, daß ein Tor in präparatives Neuland aufgestoßen wird:

„Bei der Ähnlichkeit im Verhalten der Azoester mit den Chinonen gegen Cyclopentadien und andere Kohlenwasserstoffe erschien es nicht ausgeschlossen, daß sich die Letzteren auch mit den Anhydriden der Malein-, Citra-

con- und Itaconsäure zu beständigen Verbindungen vereinigen würden. ... wir haben nun festgestellt, daß in der Tat Maleinsäureanhydrid, aber auch die freie Maleinsäure, ferner Citracon- und Itaconsäureanhydrid sich – meist schon bei gewöhnlicher Temperatur – glatt an Cyclopentadien und Butadien, aber auch an komplizierte Kohlenwasserstoffe mit einem System konjugierter Doppelbindungen, wie z. B. Cyclo-Hexadien oder Phellandren in der selben Weise wie Azoester und die Chinone anlagern. Die doppelte Bindung der genannten ungesättigten Anhydride oder Säuren öffnet sich, und es kommt in allen Fällen zu einer Angliederung der freien Valenzen in 1,4-Stellung an die betreffenden Kohlenwasserstoffe, wobei sich die neue Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 bildet.“

Die so entstehenden zahlreichen Produkte sind keineswegs „Molekülverbindungen“, sondern festgefügten und

[\*] Prof. Dr. J. Sauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. R. Sustmann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5, D-4300 Essen

stabil. Ein Teil von ihnen hat sich durch Überführung in altbekannte Stoffe identifizieren lassen“.

An den in rascher Folge erscheinenden Mitteilungen der beiden Autoren erkennt man rückblickend, daß es sich bei dieser denkwürdigen Publikation<sup>[1]</sup> um einen Markstein der Organischen Chemie handelt: die Geburtsstunde der Cycloadditionen<sup>[2]</sup>. Der nach ihren Entdeckern benannten [4 + 2]-Cycloaddition<sup>[3]</sup> schlossen sich später die [2 + 1]-, [2 + 2]-, [3 + 2]-Cycloadditionen (1,3-Dipolare Cycloadditionen) und die zu größeren Ringen führenden Reaktionstypen an.

Diels und Alder fanden bereits wesentliche Kennzeichen der [4 + 2]-Cycloadditionen:

1. Die Additionen verlaufen *stereospezifisch* unter *cis*-Anlagerung.
2. Cyclische Diene folgen häufig das *endo-Prinzip*.
3. Unsymmetrisch substituierte Edukte vereinigen sich *regiospezifisch* zum Cycloaddukt.
4. Mit dem damals als reaktivstem Testdienophil geschätzten Maleinsäureanhydrid ergab sich, daß elektronenspendende Substituenten im Dien die Reaktion beschleunigen, während elektronenanziehende Substituenten im Dien sie hemmen. Kinetische Messungen<sup>[4-8]</sup> quantifizierten diese von Alder formulierte „Alder-Regel“.

Eine präparative Erweiterung brachte die Entdeckung der Katalyse durch Lewis-Säuren<sup>[9]</sup>, die unter Erhaltung der Stereospezifität verläuft. Dabei fand man Beschleunigungsfaktoren von mehreren Zehnerpotenzen; in Gegenwart von Lewis-Säuren wurden die *endo*-Produkte und die ohnehin schon bevorzugten Regiosomere mit noch größerer Präferenz gebildet.

Am stärksten prägten wohl die Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[10-13]</sup> die Anschauungen über den Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion. Waren die damals bekannten experimentellen Ergebnisse mit einer gleichzeitigen Schließung beider Bindungen in Einklang, so schienen die Auswahlregeln von Woodward und Hoffmann den Zweistufenmechanismus apodiktisch auszuschließen (siehe Schema 1 in Abschnitt 3).

Theoretische Ansätze, ab-initio-Berechnungen<sup>[14-18]</sup>, Näherungsverfahren<sup>[19]</sup> und die FMO-Theorie<sup>[20-26]</sup> gaben der Diskussion um den Mechanismus neue Impulse und ermöglichen befriedigende Deutungen für viele Phänomene, z. B. relative Reaktivitätsfolgen und die Regiospezifität der Diels-Alder-Reaktionen.

Es ist ein legitimes Bestreben der Chemiker, möglichst viele experimentelle Fakten in ein einheitliches mechanistisches Bild einzuordnen. Vielfach, nicht nur bei den Cycloadditionen, ist man jedoch dabei der Gefahr erlegen und hat versucht, alle Diels-Alder-Reaktionen einheitlich zu interpretieren. Das Feldgeschrei „hie einstufige Bindungsschließung“, „hie Zweistufenreaktion über eine diradikalische oder zwitterionische Zwischenstufe“ mit Ausschließlichkeitsanspruch hat der mechanistischen Diskussion auch bei der Diels-Alder-Reaktion mehr geschadet als genutzt.

Es scheint heute festzustehen, daß sich sehr viele [4 + 2]-Cycloadditionen mit einem symmetrieerlaubten Einstufenmechanismus gut beschreiben lassen. Prinzipiell ist jedoch auch ein Zweistufenmechanismus zu diskutieren. Die experimentellen Befunde legen nahe, daß dieser Zweistufenmechanismus meist energetisch aufwendiger ist; sofern jedoch z. B.

sterische oder elektronische Gründe die gleichzeitige Bindungsschließung erschweren, sollte auch der Zweistufenmechanismus energetisch konkurrieren können.

Wir unternehmen den Versuch, diejenigen mechanistischen Befunde, die sich zur Entscheidung zwischen diesen Alternativen anbieten, kritisch zu analysieren. Insbesondere werden wir Vergleiche zu [2 + 2]-Cycloadditionen<sup>[27, 28]</sup> und [3 + 2]-Cycloadditionen<sup>[29-33]</sup> ziehen. Nach den Auswahlregeln von Woodward und Hoffmann hat man für [2 + 2]-Cycloadditionen diradikalische oder zwitterionische Zwischenstufen zu erwarten; die [3 + 2]-Cycloadditionen sollen dagegen wie die Diels-Alder-Reaktion einstufig ablaufen. Eine Vielzahl von Übersichtsartikeln erleichtert den Zugang zu Cycloadditionsreaktionen im allgemeinen sowie zu [4 + 2]-Cycloadditionen im besonderen<sup>[3, 4, 10, 11, 13, 20-28, 34-42]</sup>.

## 2. Theoretische Interpretationsversuche

Das Ziel theoretischer Analysen von Reaktionsmechanismen ist die detaillierte Beschreibung der Energiehyperfläche, welche die Edukte mit den Produkten verknüpft. Infolge der Komplexität des Problems – bei  $N$  Atomen sind  $3N-6$  Freiheitsgrade der Schwingung bei einer Hyperfläche gleicher Dimension vorhanden –, erfordern alle Betrachtungsmethoden bereits im Ansatz Beschränkungen. Diese bestehen zum einen in der Auswahl von einfachen Modellreaktionen und zum anderen in den Näherungen, die beim gewählten theoretischen Verfahren nötig sind. Auch Lösungsmittelleffekte bleiben im allgemeinen unberücksichtigt, denn theoretische Modelle werden normalerweise für isolierte Moleküle in der Gasphase entwickelt. Daß dies zu falschen Interpretationen experimenteller Ergebnisse führen kann, haben in den letzten Jahren insbesondere die Arbeiten über Gasphasen-Aciditäten und -Basizitäten gezeigt<sup>[43]</sup>.

Schlüsse aus solchen Untersuchungen muß man daher immer unter Berücksichtigung dieser Näherungen ziehen. Einen Überblick über die bis Anfang der siebziger Jahre für Cycloadditionen erzielten Resultate gibt Herndon<sup>[21]</sup>.

### 2.1. MO-Verfahren

#### 2.1.1. Ab-initio- und semiempirische Berechnungen

Als Prototyp einer Cycloaddition war die Diels-Alder-Addition mehrfach Gegenstand quantenchemischer Berechnungen von Energiehyperflächen. Die gesteigerte Leistungsfähigkeit der Rechenanlagen sowie die Fortentwicklung der theoretischen Verfahren ermöglichen immer aufwendigere Untersuchungen. Trotz all dieser Fortschritte wurde jedoch fast ausschließlich die Bildung von Cyclohexen aus Butadien und Ethylen sowie die entsprechende Rückreaktion betrachtet. Wenn sich auch mit diesen beiden Reaktionspartnern eine [4 + 2]-Cycloaddition verifizieren läßt, so ist sie doch nicht das typische Beispiel.

Gegenwärtig gibt es zwei einander widersprechende mechanistische Aussagen. Ab-initio-Rechnungen<sup>[14, 16]</sup> führen bei einem symmetrischen Übergangszustand (Abstand der Ebenen der Reaktionspartner ca. 2.2 Å<sup>[16]</sup>) zu einem Reaktionsprofil ohne Zwischenstufe. Basilevsky et al.<sup>[44]</sup> kommen durch semiempirische Rechnungen zum gleichen Schluß, während eine andere Arbeit unter Verwendung von SINDO<sup>[45]</sup> zwar einen unsymmetrischen Übergangszustand, aber keine Zwischenstufe ergibt. Diesen Aussagen widersprechen

Rechnungen nach MINDO/2<sup>[46]</sup> und MINDO/3<sup>[19]</sup>, die einen unsymmetrischen diradikaloiden Übergangszustand und ein Diradikal als Zwischenstufe bevorzugen. Die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie der Umsetzung wird durch alle Rechnungen näherungsweise wiedergegeben. Dies ist nicht der Fall bei älteren CNDO/2-Rechnungen<sup>[47]</sup>, denen ohnedies keine Energieminimierung zugrunde liegt. Letztere Bedingung ist am besten bei den semiempirischen Rechnungen von Dewar et al.<sup>[46, 19]</sup> erfüllt.

Gegen alle diese Untersuchungen können Einwände ins Feld geführt werden. Darf man ein für Grundzustände parametrisiertes Verfahren (MINDO) ohne weiteres auf die Bestimmung der Geometrie von Übergangszuständen übertragen? Dies erscheint zumindest zweifelhaft. Reicht die Qualität der ab-initio-Methoden aus, um wirklich zwischen Synchron- und Zweistufenreaktion zu unterscheiden<sup>[48]</sup>? Die Abgrenzung beider Prozesse nach Salem et al.<sup>[16]</sup> erscheint nicht so scharf, als daß eine weitere Verbesserung der ab-initio-Methoden nicht doch noch zu einer anderen Aussage führen könnte. Diese Problematik ist für das Beispiel der Cycloaddition von Knallsäure an Acetylen eingehend diskutiert worden<sup>[18]</sup>. Basilevsky et al.<sup>[44]</sup> sowie Houk et al.<sup>[17]</sup> führen die Tendenz zu unsymmetrischen Übergangszuständen bei MINDO auf die ZDO-Näherung zurück. Die Vernachlässigung der Überlappung begünstigt den unsymmetrischen Übergangszustand. Hiermit wurde zwar eine Ursache für divergierendes Verhalten erkannt, jedoch sind die theoretischen Berechnungen derzeit noch nicht so gut, daß eine abschließende Aussage über den „wahren“ Reaktionsablauf möglich wäre; die Aussage würde sich auch nur auf einen für Diels-Alder-Reaktionen untypischen Fall beziehen. Diesem Nachteil versucht man durch MINDO/2- und MINDO/3-Rechnungen für 1,3-Butadien-1-ol und Acrolein als Reaktionspartner zu begegnen<sup>[49]</sup>. Eine mechanistische Entscheidung ist aus den oben diskutierten Gründen jedoch auch hier nicht möglich.

Somit sind die ab-initio- und die semiempirischen Rechnungen kaum eine Entscheidungshilfe bei der Bestimmung des Mechanismus.

## 2.1.2. Modellbetrachtungen

Trotz der raschen Entwicklung der Computertechnik haben die Bemühungen um qualitative Reaktivitätsmodelle nicht nachgelassen. Während zunächst vor allem einfache Reaktivitätsindizes zur Diskussion von Reaktivitätsproblemen herangezogen wurden<sup>[21, 50]</sup>, begann mit den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[10]</sup> der Versuch, mit nichtnumerischen Methoden Auskunft über Potentialhyperflächen zu bekommen. Die Analyse von Symmetrieverhältnissen gibt Hinweise auf den Ablauf pericyclischer Reaktionen<sup>[13, 43, 51, 52]</sup>. Orbital-, Konfigurations- und Zustandskorrelationsdiagramme führen zu der Aussage, daß die suprafaciale Annäherung  $[\pi_2s + \pi_4s]$  von Dien und Dienophil als Grundzustandsreaktion symmetrieerlaubt ist und somit eine Synchronreaktion sein kann. Für die Mehrzahl der bekannten Diels-Alder-Additionen scheint diese Aussage korrekt zu sein (siehe Abschnitt 5). Gleichartige Schlußfolgerungen ergeben die Theorie des aromatischen oder antiaromatischen Übergangszustandes<sup>[53, 54]</sup>. Auch andere Arten der Annäherung –  $[\pi_2s + \pi_4a]$ ,  $[\pi_2a + \pi_4s]$  und  $[\pi_2a + \pi_4a]$  – lassen sich mit den Regeln der Orbitalsymmetrie analysieren. Eindeutige

experimentelle Beweise für diese Reaktionsarten von Dienophil und Dien scheinen jedoch noch auszustehen.

Ausgezeichnete Zusammenfassungen dieser Überlegungen finden sich bei Woodward und Hoffmann<sup>[10]</sup>, Herndon<sup>[21]</sup> (Literatur bis 1971) und Houk<sup>[55]</sup> (Beiträge bis 1977).

## 2.1.3. Grenzorbital-(FMO-)Methode

Die Suche nach einer möglichst einfachen Beschreibung der Reaktivität und Regioselektivität bei Diels-Alder-Reaktionen führte zur Anwendung des Grenzorbitalmodells<sup>[20, 56]</sup>. Die Beschränkung auf die für die Reaktivität wichtigsten Molekülorbitale der Reaktionspartner ermöglichte die Einteilung von Diels-Alder-Reaktionen in drei Typen<sup>[23, 57]</sup> (Abb. 1). Diese Einteilung beruht auf einer Analyse von Gl. (a), welche mathematisch die Wechselwirkung der beiden Grenzorbitalpaare im HMO-Modell beschreibt<sup>[20]</sup>.

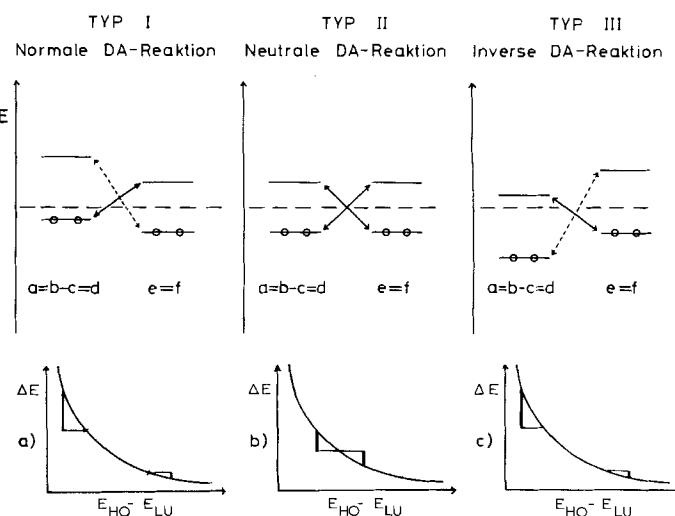


Abb. 1. Typen von Diels-Alder-(DA)-Reaktionen nach dem Grenzorbital-(FMO-)Modell. a)-c) siehe Text.

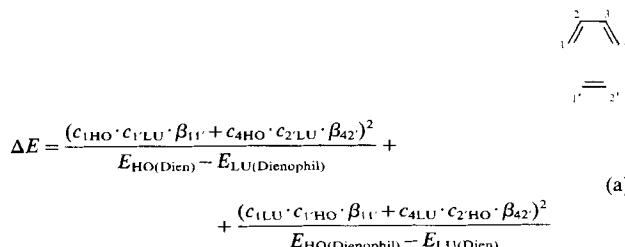


Abbildung 2 verdeutlicht diesen Zusammenhang für die Wechselwirkung zweier Cycloadditionspartner K und L<sup>[\*]</sup> unter Bildung des Adduktes K–L etwas allgemeiner. Folgende Aussagen lassen sich aus Abbildung 2 entnehmen:

1. Die Wechselwirkung besetzter Orbitale von K und L führt zu einer Destabilisierung des Reaktionskomplexes. Die Anhebung  $\Delta E^*$  ist größer als die Absenkung  $\Delta E$ .
2. Nur die Wechselwirkung besetzter Orbitale des einen Moleküls mit unbesetzten des anderen Moleküls stabilisiert das System.
3. Das Ausmaß der Wechselwirkung zweier MOs ist ihrem Energieabstand umgekehrt proportional, d. h. je ähnlicher die Energien sind, umso größer ist die Wechselwirkung.

[\*] Die Buchstaben K und L für die Cycloadditionspartner wurden willkürlich gewählt.

Voraussetzung derartiger Wechselwirkungen ist natürlich gleiches Symmetrieverhalten der betroffenen Molekülorbitale.

Dies sind fundamentale Aussagen der qualitativen Störungstheorie; sie gelten für Cycloadditionen<sup>[58–60]</sup> und viele andere Reaktionen und sind auch grundlegend für die Orbitalsymmetriebetrachtungen von *Woodward* und *Hoffmann*.

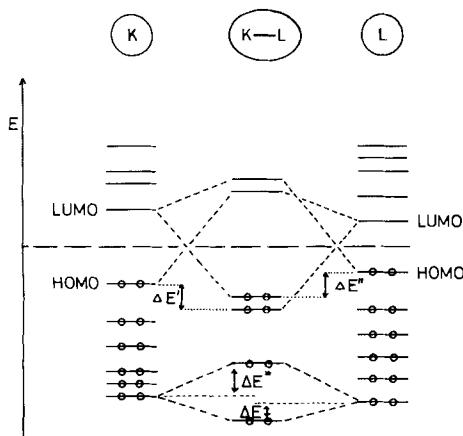


Abb. 2. MO-Wechselwirkungsdiagramm für zwei Moleküle K und L.

Die Klassifizierung der Diels-Alder-Reaktionen (analog für 1,3-Dipolare Cycloadditionen) folgt aus Abbildung 1.

Als *Typ I* bezeichnen wir die Reaktionen, bei denen der Abstand  $\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$  kleiner als der zweite HOMO-LUMO-Abstand ist. Der Abstand  $\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$  ist nach unseren obigen Aussagen der wichtigere und dominiert die Reaktivität.

Bei *Typ II* sind beide HOMO-LUMO-Abstände gleich, und deshalb müssen auch beide berücksichtigt werden.

*Typ III* ist entgegengesetzt zu *Typ I*. Hier beherrscht der Abstand  $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} - \text{LUMO}_{\text{Dien}}$  die Reaktivität.

Diese Klassifizierung macht nun eine qualitative und – wie wir noch sehen werden – auch eine semiquantitative Beschreibung der Reaktivitätsmuster bei Diels-Alder-Reaktionen möglich; Voraussetzung ist hierzu nur die Kenntnis der Beeinflussung von Orbitalenergien durch die in der organischen Chemie gebräuchlichen Substituenten. *Hour et al.*<sup>[61]</sup> haben eine nützliche Einteilung vorgeschlagen.

Bei einer Reaktion des Typs I unter Beteiligung eines Dien mit hochliegendem HOMO erwartet man, daß Substituenten, welche die dominante Grenzorbitalwechselwirkung verstärken, die Reaktivität steigern werden. In dieser Weise wirken z. B. elektronenanziehende Substituenten im Dienophil (Z-Substituenten nach *Hour*) oder elektronenliefernde Substituenten im Dien (X-Substituenten). Die Situation ist in Abbildung 1 verdeutlicht. Die Wechselwirkungsenergie ist umgekehrt proportional zum HOMO-LUMO-Abstand. Nehmen wir an, daß ein Z-Substituent HOMO und LUMO des Dienophils um den gleichen Betrag absenkt; eine der Grenzorbitalenergiendifferenzen wird dadurch größer, die andere kleiner. Infolge der inversen Proportionalität von Stabilisierung und Orbitalabstand übertrifft aber die Stabilisierung die Destabilisierung, so daß als Bruttoeffekt eine Reaktionsbeschleunigung zu erwarten ist. Dies ist für Typ I in Abbildung 1a gezeigt. Die senkrechten Balken geben das Ausmaß von Stabilisierung bzw. Destabilisierung an, wenn der

kleinere HOMO-LUMO-Abstand um den gleichen Betrag verkürzt (links) wie der größere (rechts) verlängert wird. Typ I entspricht der *normalen Diels-Alder-Reaktion*.

Die Situation für Typ II ist in Abbildung 1b erläutert. Bei den Wechselwirkungen sind gleich wichtig. Dieses Diagramm macht z. B. die Wirkung eines Z-Substituenten klar, der HOMO und LUMO eines Dienophils um den gleichen Betrag absenkt. Der Stabilitätsgewinn durch Verstärkung der einen Wechselwirkung ist höher als der Verlust durch Verkleinerung der anderen, d. h. elektronenanziehende Substituenten (Z-Substituenten) im Dienophil erhöhen die Reaktivität. Gleicher gilt für elektronenliefernde Substituenten (X-Substituenten), da nun HOMO und LUMO angehoben werden. Gesamtergebnis für Typ II, den wir als *neutrale Diels-Alder-Reaktion* bezeichnen haben<sup>[57]</sup>, ist: Jegliche Art der Substitution in den Komponenten wirkt reaktivitätssteigernd.

Typ III verhält sich umgekehrt wie Typ I (siehe Abb. 1c). Die dominante Wechselwirkung wird durch elektronenliefernde Substituenten im Dienophil verstärkt. Dies entspricht der *Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf*.

Der Ausdruck für die Grenzorbitalwechselwirkung [Gl. (a)] läßt sich zu Gl. (b) vereinfachen<sup>[23]</sup>. Hierbei wird angenommen, daß der Beitrag des Zählers in Gl. (a) bei Diskussion einer Reaktivitätsreihe, z. B. bei Umsetzung des gleichen Dien mit einer Reihe von Dienophilen, in erster Näherung konstant ist. Somit führt man Reaktivitätsunterschiede allein auf eine Änderung von Grenzorbitalenergien zurück. Für die Diskussion des Typs I oder Typs III der Diels-Alder-Reaktion kann man noch einen Schritt weitergehen [Gl. (c)] und sich auf den Beitrag der dominanten FMO-Wechselwirkung beschränken. Man sollte nun also erwarten, daß näherungsweise eine lineare Korrelation zwischen  $1/(E_{\text{HO}} - E_{\text{LU}})$  und  $\Delta E$  besteht. Ein experimentelles Maß für  $\Delta E$  sind die  $\log k_2$ -Werte der Cycloadditionen (siehe Abschnitt 5).

$$\Delta E = K \left[ \frac{1}{E_{\text{HO}(\text{Dien})} - E_{\text{LU}(\text{Dienophil})}} + \frac{1}{E_{\text{HO}(\text{Dienophil})} - E_{\text{LU}(\text{Dien})}} \right] \quad (\text{b})$$

$$\Delta E \approx \frac{1}{E_{\text{HO}} - E_{\text{LU}}} \quad (\text{c})$$

Der Zähler von Gl. (a) enthält Informationen über die Regiochemie der Cycloadditionen. Dieser zunächst von *Henderson et al.*<sup>[62]</sup> erwähnte Zusammenhang wurde später verallgemeinert<sup>[61, 63]</sup>. Bei Kenntnis der Größenverhältnisse der Eigenvektorkoeffizienten der dominanten HOMO-LUMO-Wechselwirkung läßt sich qualitativ die bevorzugte Orientierung voraussagen. Diese wird dadurch bestimmt, daß sich diejenigen Atome von Dien und Dienophil miteinander vereinigen, welche im HOMO und LUMO die größten bzw. kleinsten Koeffizienten haben. Verallgemeinerte Grenzorbitalkoeffizienten für Diene und Dienophile ermöglichen eine mnemotechnisch einfache Rationalisierung von Orientierungsphänomenen. Abbildung 3 gibt die verallgemeinerten Strukturen von Grenzorbitalen für Diene und Dienophile wieder<sup>[22, 56, 61]</sup>.

Eine Störungstheorie, die auf Grenzorbitalwechselwirkungen beschränkt ist, kann günstigstenfalls zu einer semiquantitativen Beschreibung der Reaktionsmuster führen. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, die störungstheoretischen Ansätze zu erweitern<sup>[21]</sup>. *Klopman* und *Hudson*<sup>[64]</sup> entwickelten eine Gleichung, die neben den Orbitalwechselwirkungen

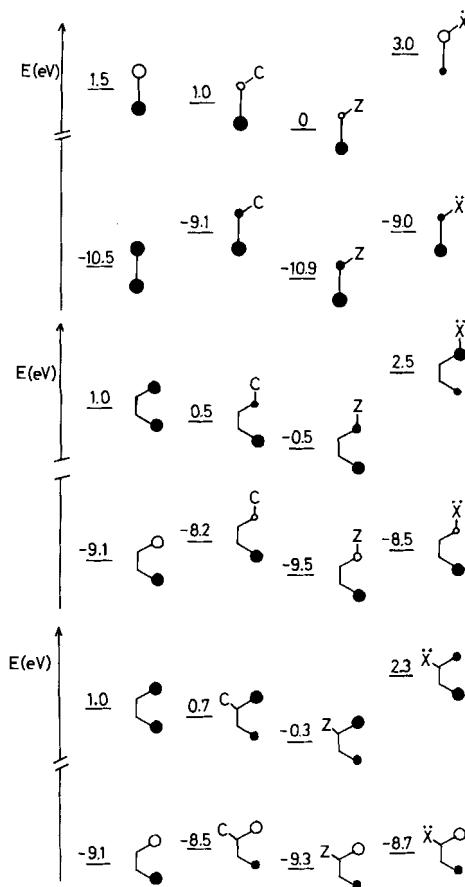


Abb. 3. Verallgemeinerte Grenzorbitalenergien und -koeffizienten für monosubstituierte Alkene (Dienophile) und Diene (C:  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , Ph etc.; Z: CHO, CN etc.; X: Alkyl, OR,  $\text{NR}_2$  etc.).

auch Ladungs- und sterische Effekte zu beschreiben ermöglicht. Wir haben ähnliche Versuche auf der Basis der ZDO-Näherung unternommen<sup>[65,66]</sup>. Diese Versuche wurden von Bachler und Mark aufgegriffen<sup>[67]</sup> und auf spezielle Diels-Alder-Reaktionen angewendet<sup>[68]</sup>. Salem stellte ähnliche Überlegungen an<sup>[69]</sup> und übertrug sie auf die Acrolein-Dimerisierung<sup>[70]</sup>. Abgesehen von der Erkenntnis, daß Cycloadditionen nicht allein grenzorbitalgesteuert sind, besteht der Wert dieser Arbeiten darin, daß man einzelne Beispiele, z. B. die Dimerisierung von Acrolein<sup>[68]</sup> oder die *endo*-Addition von Cyclopropen an Cyclopentadien<sup>[65]</sup>, genauer studieren kann. Das Zusammenspiel mehrerer Größen, wie elektronischer, polarer und sterischer Effekte, läßt sich auf diese Weise abschätzen. Allerdings fehlt diesen numerischen Methoden, die zudem genauere Annahmen über die Struktur des Reaktionskomplexes verlangen, die einfache Anwendbarkeit und die Eleganz des FMO-Modells.

Die leichtere Anwendbarkeit qualitativer theoretischer Vorstellungen hat zu Weiterentwicklungen der Gedanken von Woodward und Hoffmann geführt. Von Halevi<sup>[71]</sup> stammt das OCAMS-Verfahren, das als Orbitalkorrelationsverfahren für die Diels-Alder-Reaktion keine grundsätzlich neuen Erkenntnisse ermöglicht. Interessant ist der Hinweis<sup>[72,73]</sup>, daß insbesondere die Wechselwirkung antisymmetrischer Grenzorbitale die konzertierte Natur von Diels-Alder-Additionen fördern sollte. Dieses Konzept würde für die normale Diels-Alder-Addition einen höheren Grad von synchronem Charakter als für die Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf voraussagen.

Die genaue Beschreibung des Ablaufs einer Cycloaddition verlangt das Studium ihrer Potentialhyperfläche. Die Notwendigkeit zur theoretischen Untersuchung von Potentialhyperflächen ergab sich wohl zuerst bei photochemischen Reaktionen<sup>[74,75]</sup>, hat sich aber inzwischen auch für Grundzustandsreaktionen als wertvolle Erweiterung der theoretischen Betrachtungsweise erwiesen<sup>[75-77]</sup>. An Versuchen, diese Zusammenhänge quantitativ zu erfassen, fehlt es nicht<sup>[66,78-81]</sup>. Im wesentlichen beruhen diese Bemühungen darauf, den Reaktionsablauf als Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen des Reaktionskomplexes zu beschreiben [Gl. (d)].

$$\Psi_{KL} = C_0 \Psi_0 + \sum_{m(K)}^{\text{bes. unb.}} \sum_{p(L)} \text{C}_{m \rightarrow p} \Psi_{m \rightarrow p} + \sum_{p(L)}^{\text{bes. unb.}} \sum_{m(K)} \text{C}_{p \rightarrow m} \Psi_{p \rightarrow m} + \\ + \sum_{i(K)}^{\text{bes. unb.}} \sum_{j(K)} \text{C}_{i \rightarrow j} \Psi_{i \rightarrow j} + \sum_{r(L)}^{\text{bes. unb.}} \sum_{s(L)} \text{C}_{r \rightarrow s} \Psi_{r \rightarrow s}$$

(d)

In  $\Psi_0$  gehen nur die im Grundzustand der beiden Cycloadditionspartner K und L besetzten Molekülorbitale ein. Der zweite und dritte Term von Gl. (d) bestehen aus Beiträgen von Elektronenkonfigurationen, in denen ein Elektron von K nach L bzw. umgekehrt transferiert wurde, den Charge-Transfer-Konfigurationen. Die beiden letzten Terme der Linearkombination schließen lokal angeregte Konfigurationen ein. Jede Konfiguration in der Gleichung ist mit einem Koeffizienten C versehen, der als Quadrat das Gewicht dieser Konfiguration am Gesamtzustand angibt. Dieser Ansatz kann ausgewertet werden und führt zu Formeln, die sich für Berechnungen anwenden lassen<sup>[66,78]</sup>.

Von großer Bedeutung ist, daß man aus der qualitativen Analyse dieses Ansatzes Erkenntnisse über den Reaktionsablauf gewinnen kann<sup>[77]</sup>. Abbildung 4 verdeutlicht dies an einem Beispiel, für welches der Einfachheit halber angenommen wurde, daß  $\Psi_{KL}$  nur eine Linearkombination aus der

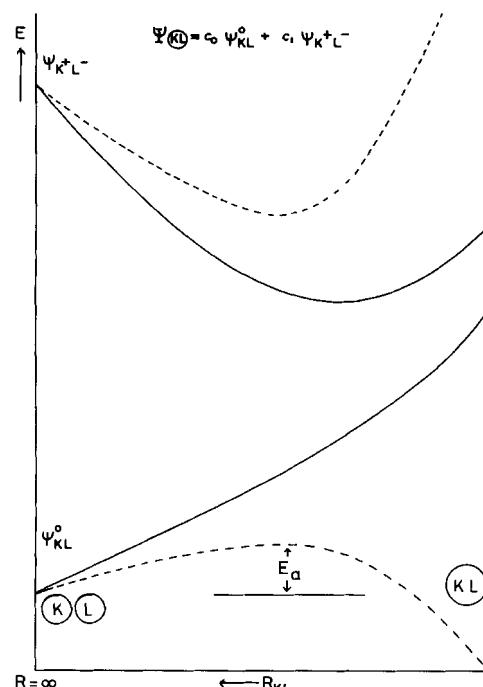


Abb. 4. Energien der Grundzustandskonfiguration  $\Psi_{KL}^0$  und einer CT-Konfiguration  $\Psi_{K+L-}$  als Funktion des Abstandes R von K und L (ausgezogene Kurven). Die Energien nach Konfigurationswechselwirkung (CI) zwischen  $\Psi_{KL}^0$  und  $\Psi_{K+L-}$  werden durch die gestrichelten Kurven wiedergegeben.

Grundzustandskonfiguration und einer Charge-Transfer-Konfiguration ist. Die durchgezogenen Kurven zeigen die Energien der Konfigurationen  $\Psi_{KL}^0$  und  $\Psi_{K+L}^-$  als Funktion des Abstandes  $R$  der Moleküle K und L. Diese kann man als diabatische Potentialhyperfläche bezeichnen<sup>[71]</sup>. Konfigurationswechselwirkung (CI) ergibt den adiabatischen, gestrichelt gezeichneten Verlauf.  $E_a$  ist die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Bei  $R = \infty$  hat  $\Psi_{K+L}^-$  eine bestimmte Energie, die naturgemäß höher liegt als  $\Psi_{KL}^0$ , weil Energie aufgewendet werden mußte, um ein Elektron von K nach L zu bringen. Der Komplex  $\Psi_{K+L}^-$  ist ein Radikalionenpaar, dessen Energie aufgrund der Coulomb-Anziehung mit abnehmendem Abstand sinkt; nach Durchschreiten eines Minimums nimmt die Energie wegen sterischer Wechselwirkungen wieder zu. Die Energiedifferenz zwischen  $\Psi_{KL}^0$  und  $\Psi_{K+L}^-$  entspricht der Charge-Transfer-Anregungsenergie, die somit eine Funktion des Abstandes von K und L ist. Der Verlauf der gestrichelten Kurven deutet an, daß die gegenseitige Beeinflussung der beiden Konfigurationen zu einer Stabilisierung bzw. Destabilisierung führt. Es entstehen zwei Zustände, jeder davon enthält in bindender oder in antibindender Weise einen Anteil von der jeweils anderen Elektronenkonfiguration. Die Größe  $E_a$ , d. h. der Umkehrpunkt der unteren gestrichelten Kurve, hängt vom energetischen Abstand zwischen  $\Psi_{KL}^0$  und  $\Psi_{K+L}^-$  ab. Je kleiner dieser ist, um so kleiner wird  $E_a$ . Hier macht sich die Verwandtschaft zwischen FMO-Modell und dieser CI-Methode bemerkbar.

Das FMO-Modell verwendet zur Diskussion der Reaktivität Eigenschaften der Grundzustände von K und L, was mit der Annahme unendlich weiter Entfernung der Reaktionspartner in Einklang ist. Im erweiterten Modell rechnet man bei einem bestimmten Abstand die Beiträge der einzelnen Konfigurationen zur Gesamtenergieänderung aus<sup>[79, 80]</sup>. Anwendungen dieses Verfahrens auf Cycloadditionen sind bekannt<sup>[66, 79, 81]</sup>.

Der Chemiker hat in der Vergangenheit ein Gefühl für Orbitale und Orbitalkorrelationsdiagramme entwickelt; nunmehr ist es erforderlich, daß er auch ein qualitatives Verständnis für Zustände und Zustandskorrelationsdiagramme

gewinnt. Hierbei muß neben dem Aspekt der Korrelation auch das Verständnis der Energetik und ihrer möglichen Beeinflußbarkeit gepflegt werden. Beiträge zum qualitativen Verständnis von Potentialhyperflächen enthält eine kürzlich erschienene Arbeit<sup>[82]</sup>.

## 2.2. Thermochemische Analysen und empirische Potentialhyperflächenbestimmungen

Das quantenchemische Abtasten einer Energienhyperfläche ergibt bei exakter Durchführung ihre genaue Gestalt. Der Weg niedrigster Energie von Edukten zu Endprodukten legt den Mechanismus fest. Die thermochemische Analyse von Edukten, Zwischen- und Endprodukten bietet eine andere Möglichkeit, ausgewählte Punkte der Hyperfläche zu bestimmen. Mit diesen ausgezeichneten Positionen läßt sich dann eine angeneherte Hyperfläche erstellen. Da die thermochemischen Inkremeante für Bildungsenthalpien isolierter Moleküle in der Gasphase gelten, ist ein Vergleich nur mit experimentellen Werten möglich, die in der Gasphase gewonnen wurden. Diese Methode wurde hauptsächlich von Benson entwickelt<sup>[83]</sup>.

Es gibt inzwischen viele Beispiele für eine solche Behandlung von Diels-Alder-Reaktionen und Retro-Diels-Alder-Reaktionen. Die mechanistische Alternative zur konzertierten Reaktion ist in der Gasphase die Reaktion über ein Diradikal. So konzentrieren sich die Argumente auf die Frage, ob gemessene Aktivierungsparameter mit thermochemischen Werten für einen Diradikalmechanismus in Einklang sind. Tabelle 1 faßt die Arrhenius-Parameter für Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase zusammen.

Während die Daten für die Reaktion von Cyclopentadien mit Acetylen und Ethylen im Sinne eines konzertierten Ablaufs interpretierbar scheinen<sup>[83, 96, 97]</sup> und Frey et al. zum gleichen Schluß für die Umsetzung von Butadien mit Ethylen kommen<sup>[98]</sup>, werden die Reaktionen von Cyclohexadien mit Propen und Acrolein als Zweistufenprozesse interpretiert<sup>[93–95]</sup>. Die Meinungen hinsichtlich der Dimerisierung von Butadien sind geteilt<sup>[5, 84–86, 99]</sup>. Auch die Dimerisierung von *cis,cis*-1,4-Dideutero-1,3-butadien – in diesem System

Tabelle 1. Arrhenius-Parameter für Diels-Alder-Reaktionen in der Gasphase.

Dien	Dienophil	$T$ [K]	$\log A$ [ $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$E_a$ [kcal/mol]	Lit.
Butadien	Ethylen	760–921	7.48	27.5	[84]
Butadien	Butadien	598–661	7.67	26.0	[85]
		446–660	6.95	23.7	[5]
		691–923	8.14	26.8	[84]
		464–557	6.95	24.5	[86]
Butadien	Acrolein	428–605	6.16	19.7	[87]
Butadien	Crotonaldehyd	515–573	5.95	22.0	[87]
Isopren	Isopren	559–644	8.95	29.5	[88]
1,3-Pentadien	1,3-Pentadien	552–652	7.54	26.0	[89]
2,3-Dimethylbutadien	2,3-Dimethylbutadien	582–673	7.16	25.3	[89]
Isopren	Acrolein	492–606	6.07	18.7	[87]
Cyclopentadien	Cyclopentadien	393–433	4.93	14.9	[89]
		352–423	6.1	16.7	[90]
		405–455	6.8	16.9	[91]
1,3-Cyclohexadien	1,3-Cyclohexadien ( <i>endo</i> )	471–639	6.08	24.3	[92]
	( <i>exo</i> )	471–639	5.97	25.1	[92]
Cyclopentadien	Acrolein	351–483	6.18	15.2	[87]
1,3-Cyclohexadien	Acrolein ( <i>endo</i> )	486–571	5.65	19.5	[93]
	( <i>exo</i> )	486–571	5.51	20.6	[93]
1,3-Cyclohexadien	Propen ( <i>endo</i> )	512–638	5.74	26.1	[94]
	( <i>exo</i> )	512–638	6.66	30.1	[95]
Cyclopentadien	Acetylen	525–656	7.51	24.2	[96]
Cyclopentadien	Ethylen	521–570	7.59	23.7	[97]

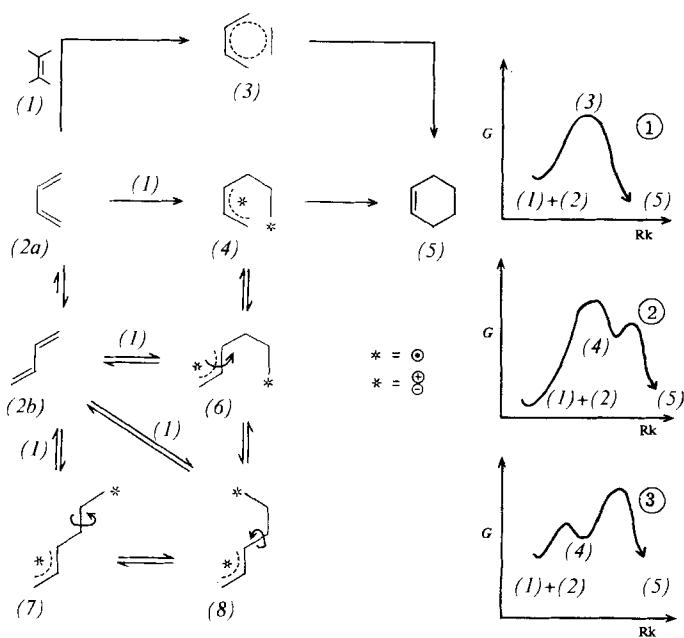
wurde die Stereochemie der Addukte untersucht – ermöglichte keine eindeutige Entscheidung<sup>[100]</sup>. Bei der Dimerisierung von *trans,trans*-1-Deutero-1,3-pentadien<sup>[101]</sup> wiederum scheint sich die Bildung des Diels-Alder-Addukts durch konzertierte Reaktion am plausibelsten deuten zu lassen. Diese kurze Diskussion weist bereits auf die Unzulänglichkeit dieser Methode hin; an dieser Stelle sei *Benson* zitiert<sup>[83]</sup>: “Thermochemical analysis can be definitive in demonstrating the incompatibility of a biradical path with observed Arrhenius parameters, but it cannot prove the occurrence of a biradical path. It can only demonstrate the compatibility of kinetic parameters with thermochemical data”. Eine Schlußfolgerung läßt sich aus den bisherigen Untersuchungen ziehen. Konzertierte Mechanismus und Diradikalmechanismus sind in einigen der betrachteten Fälle – formal Diels-Alder-Reaktionen – energetisch nahe benachbart, so daß in Abhängigkeit von der Struktur der Reaktionspartner die Wahl eines der Mechanismen möglich erscheint. Es dürfte zumindest zweifelhaft sein, ob sich alle diese Reaktionen mit ein und demselben Mechanismus beschreiben lassen.

Im Zusammenhang mit den thermochemischen Ansätzen sind Verfahren zu sehen, welche die Energiehyperfläche mit empirischen mathematischen Funktionen beschreiben<sup>[102, 103]</sup>. Ausgehend von stationären Punkten der Hyperfläche versucht man, die Reaktionskoordinate unter Zugrundelegung gemessener Aktivierungsparameter festzulegen. Dies läuft darauf hinaus, die Anteile von „Grenzmechanismen“ am wahren Reaktionsablauf zu gewichten. Als empirische Methode erscheint dieses Vorgehen attraktiv; inwieweit es jedoch mechanistische Schlüsse zuläßt, ist nicht ganz klar. *Gajewski*<sup>[104]</sup> hat kürzlich die Umsetzung von Cyclopentadien mit Cyanethylenen auf diese Art analysiert.

### 3. Stereospezifität von Diels-Alder-Reaktionen

Eine gleichzeitige Schließung der beiden neuen  $\sigma$ -Bindungen zwischen Dien und Dienophil, wobei ein Übergangszustand (3) passiert wird, läßt eine stereospezifische Reaktion erwarten (Schema 1, Energieprofil 1). Ein Zweistufenmechanismus mit zwitterionischer oder diradikalischer Zwischenstufe (4) hat dagegen eine stereounspezifische Reaktion zur Folge, wenn Rotationen um Einfachbindungen in der Zwischenstufe (4) rascher sind als der Ringschluß zum Cycloaddukt (Energieprofile 2 und 3); sind dagegen Rotationen langsamer als die sehr rasche Ringschlußreaktion, so vermag auch eine Zweistufenreaktion stereospezifisch abzulaufen. Ein zweistufiger Reaktionsablauf schließt somit a priori eine stereospezifische Reaktion aus!

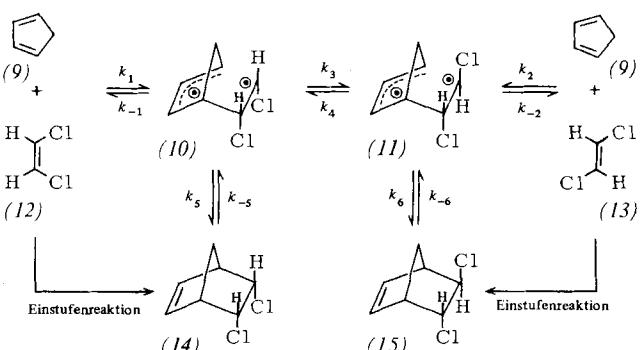
In Schema 1 wird neben der Möglichkeit der Reaktion des Dien in der *s-cis*-Form (2a) auch diejenige mit dem *s-trans*-Dien (2b) aufgeführt. A priori ist dieser Weg nicht auszuschließen, zumal die meisten offenkettigen Diene hauptsächlich *s-trans*-konfiguriert sind. Dieser Weg sollte nur dann nicht beschritten werden, wenn die Cycloaddition der *s-cis*-Form wenigstens 100mal schneller als die Umwandlung *s-cis*  $\rightarrow$  *s-trans* ist. Die Sechsringbildung nach Angriff eines Olefins auf die *s-trans*-Form kann nicht einstufig erfolgen; Diradikale oder Zwitterionen müssen Zwischenstufen sein. Um zu einer für den Ringschluß günstigen Konformation (4) zu gelangen, müssen in (7) und (8) die angedeuteten Rotationen um Einfachbindungen und in (6) um eine allylische Bindung stattfinden. Während erstere energetisch günstig sind,



Schema 1

müssen bei letzterer höhere Barrieren überwunden werden; die Höhe der Barriere hängt davon ab, ob es sich um eine radikalische<sup>[105]</sup> oder eine ionische Allylstruktur handelt<sup>[106, 107]</sup>. Da die Rotation um die allylische Bindung in (6) sicherlich mehr Energie erfordert als Rotationen um Einfachbindungen in diesem Molekül, sollte die [4 + 2]-Addition auf diesem Wege stereounspezifisch sein.

Die obige Aussage sei durch die Cycloaddition der stereoisomeren 1,2-Dichlorethylen (12) und (13) an Cyclopentadien (9) illustriert<sup>[108]</sup> (Schema 2). Bei 180 °C konnte innerhalb der Fehlergrenze der Gaschromatographie (< 0.5%) ausgehend von reinem *cis*- bzw. *trans*-Dichlorethen (12) bzw. (13) kein stereochemisch „falsches“ [4 + 2]-Addukt nachgewiesen werden; diese Beobachtung ist in Einklang mit einer gleichzeitigen Bindungsschließung. Die energetisch nicht unplausiblen diradikalischen Zwischenstufen (10) bzw. (11) werden damit recht unwahrscheinlich;  $k_3$  und  $k_4$  müßten wesentlich kleiner sein als  $k_5$  und  $k_6$ .



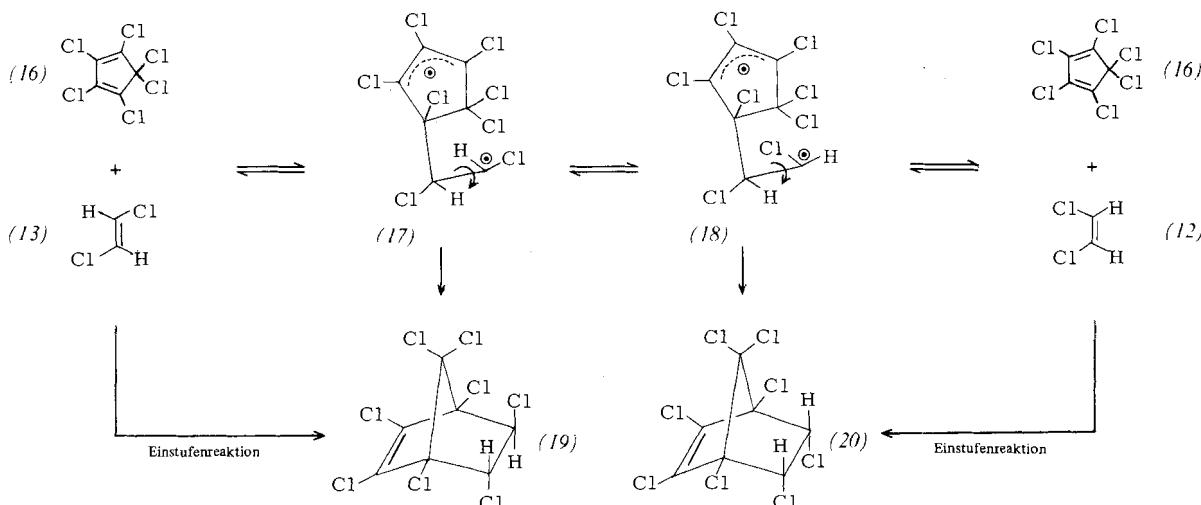
Schema 2

Halogenierte Olefine nehmen bei Cycloadditionen mit Dienen oft eine Sonderstellung ein; es entstehen neben Sechsringaddukten in unterschiedlichem Ausmaß auf dem Wege über diradikalische Zwischenstufen Vierringaddukte.

Von besonderer Bedeutung im Zusammenhang mit der Frage nach der ein- oder mehrstufigen Bildung des Sechsringproduktes erwiesen sich die Additionen von *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-1,2-difluorethylen an *trans,trans*-2,4-Hexadien<sup>[109]</sup>. Es konnte eindeutig gezeigt werden, daß die hierbei zu 16.8 bzw. 19.4% gebildeten Sechsringprodukte sowohl in einem Synchron- (85%) als auch in einem Zweistufenprozeß (15%) gebildet werden (siehe Schema 14). Der Vergleich des teilweisen Verlustes der Stereochemie des Dienophils im Produkt mit den entsprechenden Verhältnissen bei der rein diradikalisch ablaufenden Cycloaddition der gleichen Dienophile an Butadien zeigt eindeutig, daß in diesen Reaktionen die Potentialflächen der beiden Reaktionsmöglichkeiten vergleichbar sind. Da trotz der teilweise zweistufig ablaufenden Reaktion die Stereochemie des *trans,trans*-2,4-Hexadiens im Addukt vollständig erhalten bleibt, liegt hier ein Beispiel für eine Reaktion vor, bei der eine Rotation, nämlich die um eine C— $\overset{\bullet}{\text{C}}\text{ClF}$ -Bindung, rascher als der Ringschluß ist, und eine andere Rotation, die um die C— $\overset{\bullet}{\text{CHCH=CHCH}_3}$ -Bindung, dagegen langsamer als der Ringschluß ist (siehe Schema 14).

eine glatte Reaktion in 1,4-Position erwarten lassen. Umgekehrt verlangsamen ein großer HOMO-LUMO-Abstand sowie möglicherweise sterische Faktoren die Synchronreaktion so weit, daß eventuell eine langsamere Zweistufenreaktion zum Zuge kommen kann. Substituenten, welche potentielle Zwischenstufen stabilisieren können, werden gleichfalls den Zweistufenmechanismus begünstigen; die bei Diels-Alder-Reaktionen beobachtete nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 5.3) schließt zwitterionische Zwischenstufen in jedem Fall aus. Die beschriebenen Beispiele für stereounspezifische Diels-Alder-Additionen scheinen in Einklang mit diesen Gedankengängen zu sein. Ähnliche Überlegungen finden sich bei Houk<sup>[55]</sup>.

Mark<sup>[110]</sup> fand, daß Hexachlorcyclopentadien (16) mit *trans*-1,2-Dichlorethylen (13) in einer kinetisch kontrollierten Reaktion die [4+2]-Addukte (19) und (20) im Verhältnis 5:95 ergibt; rückisoliertes Dichlorethylen enthielt 39% *cis*-Isomer (12) (Schema 3). Die Diels-Alder-Reaktion von (16) und (12) führte dagegen ausschließlich zu (20) neben sehr geringen Anteilen des *cis,exo*-Isomers; eine *cis,trans*-Isomeric-



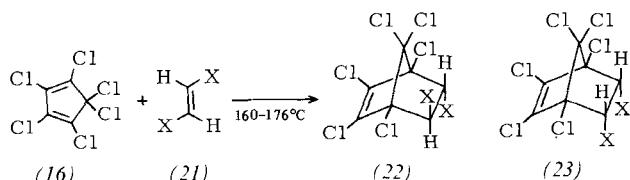
Schema 3

Die Literaturdurchsicht<sup>[3,4,36]</sup> zeigt, daß nur wenige Diels-Alder-Reaktionen hinsichtlich des stereochemischen Ablaufs mit so hoher Präzision untersucht wurden. Für viele Cycloadditionen dieses Typs ist der Nachweis der Stereospezifität sicher nicht genauer als 90–95%, der isolierten Ausbeute am Reinprodukt entsprechend; damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß in den Mutterlaugen das „falsche“ Stereoisomer, das eine Zweistufenreaktion beweisen würde, enthalten sein muß. In jedem Fall dürften präzisere Untersuchungen mit verbesserten Analytikverfahren an ausgewählten Systemen nützlich sein. Nichtsdestoweniger scheint mit obiger Einschränkung die stereospezifische [4+2]-Cycloaddition bei Diels-Alder-Reaktionen die Regel zu sein, wie eine Vielzahl von Beispielen beweist.

Wann könnte man den Zweistufenmechanismus und damit möglicherweise eine stereounspezifische Reaktion überhaupt erwarten? Nach Abschnitt 2.1.3 ist die symmetrieerlaubte suprafacial-suprafaciale Cycloaddition dann rasch, wenn der Abstand HOMO<sub>Dien</sub>-LUMO<sub>Dienophil</sub> oder LUMO<sub>Dien</sub>-HOMO<sub>Dienophil</sub> klein ist und die sterischen Gegebenheiten eine cisoide Konformation des Dien und somit

sierung von umgesetztem Dienophil (12) fand nicht statt. Eine Erklärung dieser Befunde über diradikalische Zwischenstufen (17)  $\rightleftharpoons$  (18) liegt nahe. Die geminalen raumfüllenden Chloratome in (16) sollten eine synchrone [4+2]-Cycloaddition erschweren, außerdem sollte die Substitution durch Chlor die Zwischenstufen (17) und (18) stabilisieren. Der sterische Faktor gibt sich auch im Versagen der Reaktivität-Selektivität-Beziehung beim Übergang vom 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien zu Hexachlorcyclopentadien (16) zu erkennen<sup>[111]</sup>.

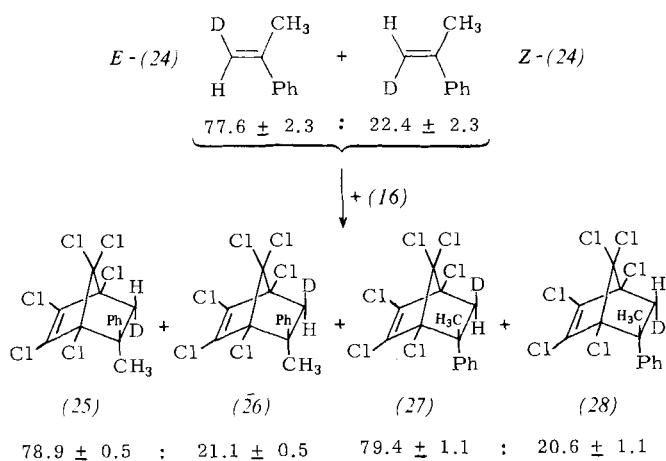
Die stereounspezifische Reaktion von Dichlorethylen als Dienophil ist kein singuläres Beispiel<sup>[110]</sup>; die Werte der Tabelle unter Schema 4 zeigen den Effekt in abgeschwächter Weise für Fumarsäuredinitril, Stilben und Fumarsäuredimethylester; lediglich *trans*-2-Buten reagiert wiederum stereospezifisch. Alle verwendeten Dienophile mit Ausnahme von 2-Buten enthalten elektronenanziehende Substituenten, in jedem Fall gute Radikalstabilisatoren. Es fällt schwer, für die stereounspezifische Reaktion des Fumaronitrils die oben diskutierten sterischen Effekte als Erklärung heranzuziehen. Eine Alternativerklärung bietet die Annahme, daß die Kom-



Schema 4

(21), X =	(22) : (23)
Cl [ $\equiv$ (13)]	5 [ $\equiv$ (19)] : 95 [ $\equiv$ (20)]
CN	57 : 43
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71 : 29
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	73 : 27
CH <sub>3</sub> [ $\equiv$ (30)]	$\approx$ 100 : $\approx$ 0

bination eines elektronenarmen Dienophils mit einem elektronenarmen Dien (siehe Abschnitt 2.1.3) wegen des großen HOMO-LUMO-Abstands die Einstufenreaktion benachteiligt; umgekehrt begünstigen in diesem speziellen Fall zudem sowohl sterische Faktoren als auch die Substituenten eine Reaktion über eine diradikalische Zwischenstufe.

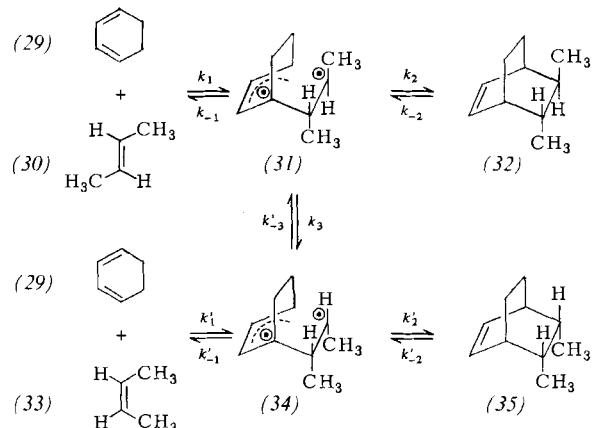


Schema 5

Interessanterweise verläuft die Cycloaddition eines Gemisches von  $77.6 \pm 2.3\%$  E- und  $22.4 \pm 2.3\%$  Z- $\beta$ -Deutero- $\alpha$ -methylstyrol (24) mit Hexachlorcyclopentadien (16) innerhalb der Fehlergrenze stereospezifisch zu den vier Produkten (25)-(28)<sup>[108, 112]</sup> (Schema 5). Im Zusammenhang mit den Befunden von Schema 3 vermögen wir nicht zu entscheiden, ob dieses Ergebnis zugunsten einer gleichzeitigen Bindungsschließung interpretiert werden darf oder ob die analog (17)/(18) zu formulierenden Zwischenstufen aus sterischen Gründen rascher den Ring schließen als analog (17) $\rightleftharpoons$ (18) um eine Einfachbindung rotieren.

Die Cycloaddition von trans- und cis-2-Buten (30) bzw. (33) an 1,3-Cyclohexadien scheint ebenso wie die Cycloreversion der entstehenden Diels-Alder-Addukte (32) und (35) teilweise stereounspezifisch zu verlaufen<sup>[113]</sup> (Schema 6). Die kinetisch kontrollierte Cycloaddition wurde über 2% Umsatz, die Cycloreversion über 6% Umsatz verfolgt. Die genaue gaschromatographische Analyse stützt nach Meinung der Autoren das kinetische System in Schema 6 mit diradikalischen Zwischenstufen (31) und (34). Interessanterweise ist jeweils die Rückspaltung der Zwischenstufen zu den Edukten rascher als der Ringschluß (siehe Energieprofil 3, Schema 1) und gleichfalls deutlich rascher als Rotationen (31) $\rightleftharpoons$ (34). Auch bei der Umsetzung von 1,3-Cyclohexadien

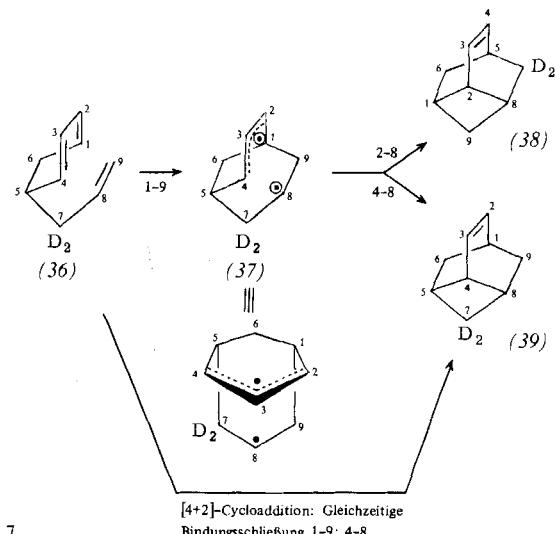
und 2-Buten handelt es sich um ein System mit großem HOMO-LUMO-Abstand, bei dem entsprechend obigen Überlegungen ein Zweistufenmechanismus erfolgreich mit einer symmetrieverlaubten einstufigen Cycloaddition konkurrieren sollte; auch die hohe Reaktionstemperatur ( $327^\circ\text{C}$ ) begünstigt sicherlich den Zweistufenmechanismus gegenüber der notorisch mit kleinen  $\Delta H^+$ -Werten ausgestatteten



Schema 6

	(31)	(34)
Rückspaltung	$k_{-1} \approx 220$	$k_1' \approx 25$
Ringschluß	$k_2 \approx 100$	$k_2' \approx 6.6$
Rückspaltung	$k_{-1} \approx 100$	$k_3' \approx 6.6$
Rotation		

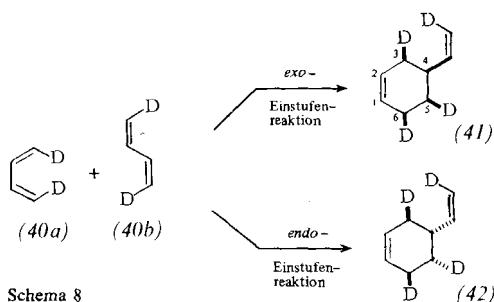
Einstufenaddition. Die relativ leichte Rückspaltung der Zwischenstufen (31) und (34) macht die von den Autoren in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien beobachtete *cis,trans*-Isomerisierung von (30) und (33) verständlich.



Schema 7

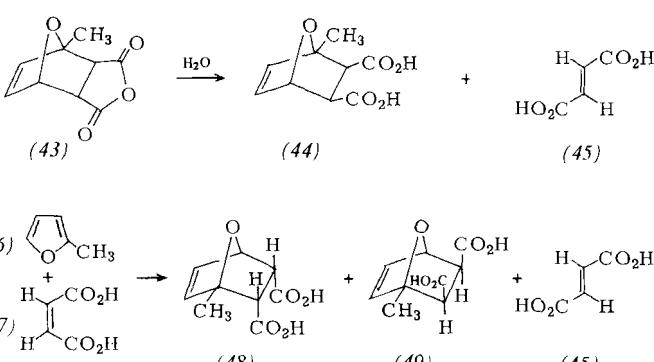
Ein großer HOMO-LUMO-Abstand ist aber auch kein Garant für einen Zweistufenmechanismus, wie interessante Experimente von Krantz<sup>[114]</sup> zeigten (Schema 7). In Position 7 dideuteriertes 5-Allyl-1,3-cyclohexadien (36) ergibt bei  $184^\circ\text{C}$  ausschließlich das [4+2]-Addukt (39), d. h. die Bindungen in Position 1-9 und 4-8 werden gleichzeitig geschlossen.

sen. Eine symmetrische diradikalische Zwischenstufe (37) sollte zur 1:1-Verteilung der D-Markierung führen [(38)+(39)]. Geschwindigkeitsabschätzungen sprechen für eine Benachteiligung des Zweistufenmechanismus bei 184 °C von etwa 4 kcal/mol. Bei höherer Temperatur beobachtete man eine langsame Verteilung der Markierung, die nach Meinung des Autors nicht ausschließlich über diradikalische Zwischenstufen erklärt werden muß.



Die Dimerisation von 1,3-Dienen ist ein mechanistisch intensiv untersuchtes Gebiet<sup>[199]</sup>. Nach Arbeiten von Stephenson et al.<sup>[100]</sup> ergibt die Dimerisation des spezifisch deuterierten Butadiens (40) nicht ausschließlich die entsprechend dem Einstufenmechanismus zu erwartenden Produkte (41) und (42) (Schema 8), sondern etwa 10% eines Cycloaddukts mit *trans*-Anordnung des Vinylrestes und des Deuteriums in Position 4 bzw. 5. Wenngleich eine Erklärung über eine diradikalische Zwischenstufe prinzipiell möglich ist, diskutieren die Autoren auch eine verbotene [ $\pi_4s + \pi_2a$ ]-Reaktion. Bereits eine scheinbar unwesentliche strukturelle Variation des Dien führt jedoch zu einer vollständig stereospezifischen Reaktion, wie Berson et al. überzeugend an *trans*-1-Deuterio-1,3-pentadien zeigen konnten<sup>[115]</sup>. Eine über Diradikale verlaufende Dimerisierung wird für 1,3-diphenylsubstituierte Butadiene nahegelegt. Ein Beschleunigungsfaktor > 10<sup>6</sup> verglichen mit der Dimerisierung des unsubstituierten Butadiens ist mit einem Synchronmechanismus nicht vereinbar<sup>[116]</sup>.

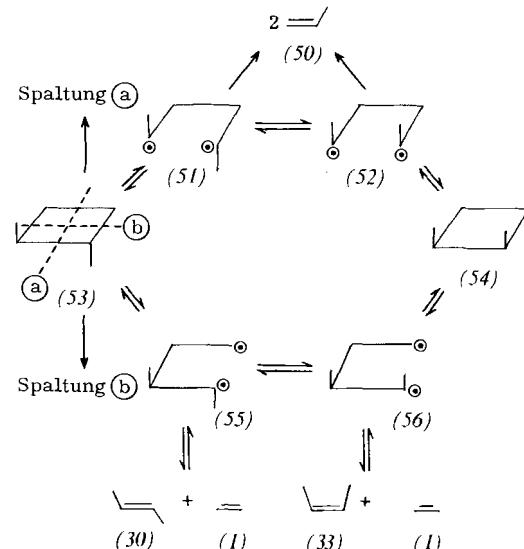
Ein abschließendes Beispiel für eine stereounspezifische Cycloaddition und Cycloreversion sei den Reaktionen substituierter Furane entnommen (Schema 9), deren reversible Cycloadditionen mit Maleinsäureanhydrid und seinen Derivaten bekannt sind<sup>[117]</sup>. So ergibt die Cycloaddition von Maleinsäure an 2-Methylfuran neben den erwarteten *endo*- und *exo*-Addukten (48) bzw. (49) bis zu 17% Fumarsäure (45), die sich auch bei der Hydrolyse des *exo*-Maleinsäureanhydrid-Addukts (43) bildet. Bei der analogen Umsetzung des



Schema 9

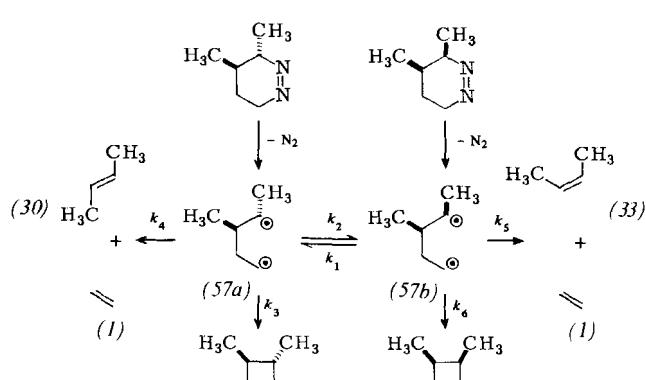
Furans selbst und seines 2,5-Dimethyl-Derivates entsteht dagegen keine Fumarsäure. Die Autoren neigen dazu, diese *cis,trans*-Isomerisierung über eine reversible Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe zu erklären. Die Alternativerklärung – daß die Isomerisierung über eine mit der Cycloaddition konkurrierende Reaktion vom Typ der Michael-Addition abläuft –, ist unserer Meinung nach aufgrund der experimentellen Daten nicht auszuschließen.

Während die *symmetrieerlaubten* [4+2]-Cycloadditionen im Regelfall stereospezifisch und im Ausnahmefall stereounspezifisch verlaufen, ist eine *stereounspezifische Reaktion* wiederum entsprechend den Woodward-Hoffmann-Regeln bei [2+2]-Cycloadditionen die Norm.



Schema 10

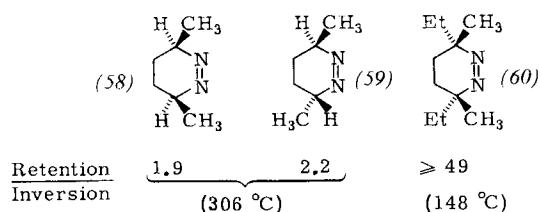
Intensiv untersucht wurden die Cycloadditionen von Ethylen (1) an *cis*- und *trans*-2-Buten (33) bzw. (30)<sup>[118]</sup> sowie die Cycloreversionsreaktionen der dabei entstehenden Cyclobutan-Derivate<sup>[119]</sup> in der Gasphase um 400 °C. Die genaue Analyse der kinetischen Daten sowie Produktstudien stützen Schema 11; wiederum können Rotationen in den diradikalischen Zwischenstufen sowohl mit dem Ringschluß zum Cycloaddukt als auch mit der Spaltung zu den Edukten konkurrieren. Die unabhängige Erzeugung der gleichen Di-



Schema 11

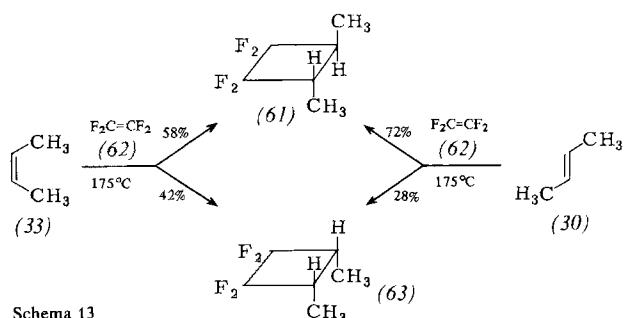
	(57a)	(57b)
Spaltung	$k_4 = 1.4$	$k_5 = 1.8$
Ringschluß	$k_3 / k_4 = 1.4$	$k_6 / k_5 = 0.7$
Ringschluß	$k_3 / k_2 = 1.9$	$k_6 / k_1 = 0.7$
Rotation		

radikalzwischenstufen durch Thermolyse cyclischer Azoverbindungen führt unter gleichen Reaktionsbedingungen zu gleichen mechanistischen Aussagen<sup>[120]</sup> (Schema 11). Die Rotationsgeschwindigkeit im Diradikal hängt von dessen Struktur ab; steigende Alkylsubstitution der radikalischen Zentren erschwert die Rotation, wie die Zunahme des Verhältnisses Retention/Inversion für die Cyclobutanbildung bei der Thermolyse der Azoverbindungen (58)–(60) zeigt<sup>[120]</sup> (Schema 12). Einschränkend muß auf die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen hingewiesen werden.

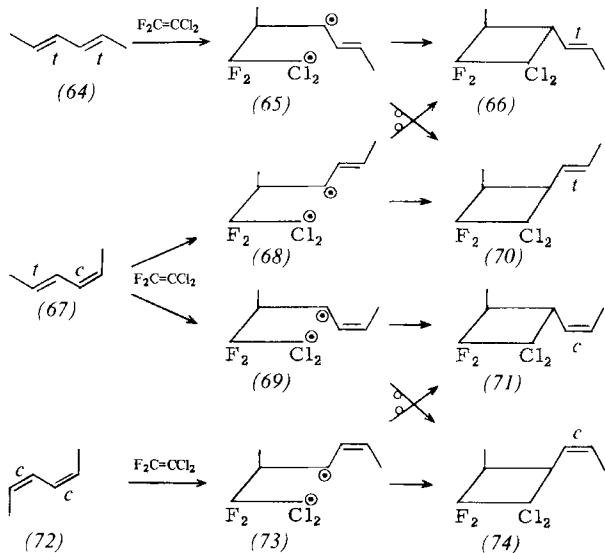


Schema 12

Auch die Cycloaddition der isomeren 2-Butene (30) und (33) an Tetrafluoroethylen (62)<sup>[121]</sup> verläuft hochgradig stereospezifisch (Schema 13).



Die bereits klassischen Untersuchungen von Bartlett et al.<sup>[121, 122]</sup> haben unsere Kenntnisse über den mechanistischen Ablauf von [2 + 2]-Cycloadditionen erheblich vertieft und indirekt auch zur Präzisierung der mechanistischen Vorstellungen bei Diels-Alder-Reaktionen beigetragen. 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen („1,1,2,2“) reagiert mit den stereoisomeren 2,4-Hexadienen (64), (67) und (72) stereospezifisch über die Zwischenstufen (65), (68), (69) und (73) zu den Cyclobutan-Derivaten (66), (70), (71) und (74); Rotationen um Einfachbindungen konkurrieren erfolgreich mit den Ringschlußreaktionen, die Konfiguration im Allylradikalteil der Zwischenstufen bleibt erhalten (Schema 14)<sup>[123]</sup>. Kinetische Messungen zeigen nur sehr geringe positive Lösungsmitteleinflüsse<sup>[122]</sup> auf die Reaktionsgeschwindigkeit; dies ist in Einklang mit einer unpolaren diradikalischen Zwischenstufe. Die aus Konkurrenzexperimenten gewonnenen relativen Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich deutlich von den Geschwindigkeitskonstanten für Diels-Alder-Reaktionen der gleichen Diene mit Maleinsäureanhydrid (MSA) und Tetracyanethylen (TCNE)<sup>[124]</sup>. Wir werten diesen Befund als Argument gegen eine diradikalische Zwischenstufe in diesen speziellen Fällen der [4 + 2]-Cycloadditionen, da man bei analogen diradikalischen Zwischenstufen den gleichen Substituenteneffekt im Dienteil erwarten sollte (Tabelle 2).



Schema 14

Zuweilen beobachteten Bartlett et al. mit „1,1,2,2“ und den stereoisomeren 1,2-Dichlor-1,2-difluorethylenen („1,2,1,2“), aber auch mit  $\alpha$ -Acetoxy-acrylsäurenitril konkurrierende [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen<sup>[125]</sup>. Verlaufen die beiden Reaktionen über eine gemeinsame Diradikalzwischenstufe? Eine endgültige Entscheidung ist nicht in allen Fällen möglich; einige Fakten seien zitiert. So beeinflussen 2-Substituenten im Dien bei Reaktion mit „1,1,2,2“ den [4 + 2]-Anteil, der mit der Größe des Substituenten im Dien ansteigt<sup>[126]</sup>; auch bei den Diels-Alder-Reaktionen von MSA hatten Craig et al.<sup>[127]</sup> mit steigender Größe des 2-Substituenten eine Geschwindigkeitszunahme beobachtet. Die Reaktion von Cyclopentadien mit den Stereoisomeren von „1,2,1,2“ ergibt das [2 + 2]-Cycloaddukt in stereospezifischer, das [4 + 2]-Cycloaddukt dagegen in stereospezifischer Reaktion<sup>[121]</sup>; hier ist eine gemeinsame diradikalische Zwischenstufe ausgeschlossen.  $\alpha$ -Acetoxy-acrylsäurenitril geht mit den stereoisomeren 2,4-Hexadienen überwiegend eine stereospezifische [4 + 2]-Cycloaddition ein, der [2 + 2]-Anteil ist auf bescheidene 0.4% abgesunken; auch in diesem Fall dürften [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen über verschiedene Energieprofile ablaufen.

Neben diradikalischen lassen sich bei [2 + 2]-Cycloadditionen auch zwitterionische Zwischenstufen nachweisen<sup>[27, 28, 121]</sup>. Stereospezifische Reaktion, starker Lösungsmitteleinfluß und hohe  $\rho$ -Werte beweisen die zwitterionischen Zwischenstufen, z. B. bei der Umsetzung von Enolethern mit Cyanethylenen. Daß die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Cyanethylene sich bei [4 + 2]-Cycloadditionen hervorragend durch das HOMO-LUMO-Modell korrelieren lassen<sup>[23]</sup>, diese Beziehung jedoch bei den analogen [2 + 2]-Cycloadditionen versagt<sup>[128]</sup>, beweist die Verschiedenheit der Mechanismen (Tabelle 3); bei der Umsetzung von Enolethern mit Cyanethylenen ist die Reaktionsgeschwindigkeit streng nach der zu erwartenden Stabilisierung der zwitterionischen Zwischenstufen geordnet.

Die oft zitierte Konkurrenz von [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloaddition 1,1-disubstituierter 1,3-Diene (75) sowie cis-1-substituierter 1,3-Diene wurde unlängst von Nishida et al. erneut untersucht<sup>[129]</sup>. Genaue Produktanalyse und kinetische Studien, welche die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einschließen, sind in Einklang mit dem me-

Tabelle 2. Relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  mehrerer Diene für die [2 + 2]-Cycloaddition mit 1,1-Dichlor-2,2-difluorethenen und für die [4 + 2]-Cycloaddition mit Maleinsäureanhydrid (MSA) und Tetracyanethylen (TCNE) [124, 125].

Dien Dienophil							
Cl <sub>2</sub> C=CF <sub>2</sub> [a]	= 1.00	1.00	2.3	0.42	0.053	2.3	0.028
MSA [b]	= 1.00		2.25		sehr klein		3.33
(NC) <sub>2</sub> C=C(CN) <sub>2</sub> [c]	= 1.00		44.5		0.00226		103

[a] 80 °C. [b] Dioxan, 30 °C. [c] Dioxan, 20 °C.

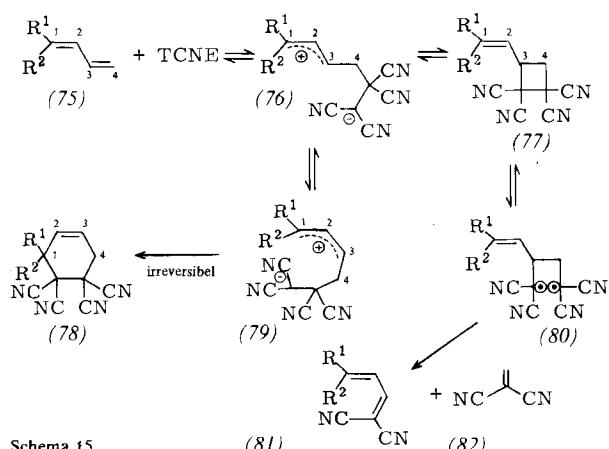
Tabelle 3. Vergleich der Reaktivität bei [4 + 2]- und [2 + 2]-Cycloadditionen [23, 128].

Cyanethylen	[4 + 2]-Cycloaddition $10^5 \cdot k_2 [\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$ , 20 °C, Dioxan		[2 + 2]-Cycloaddition $10^5 \cdot k_2 [\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$ , 25 °C, Benzol	
	1.04	0.89	zu langsam	
	81	139	zu langsam	
	45000	127000	31.6	≈ 160 [a]
	480000	5900000	2.39	560 [b]
	43000000	13000000000	3.97	1450

[a] En-Reaktion + anschließende [4 + 2]-Cycloaddition. [b] En-Reaktion + [2 + 2]-Cycloaddition.

chanistischen Bild des Schemas 15. Die kinetisch kontrollierte Reaktion ergibt über die zwitterionische Zwischenstufe (76) das thermodynamisch instabile Vierringaddukt (77), das sich über (76) und (79) in das stabile Cyclohexen-Derivat (78) umwandelt. Der Dipol (76) konnte mit Thiophenol abgefangen werden; ein intramolekularer Ablauf der Umlagerung (77) → (78) ist gesichert. Sofern das [4 + 2]-Addukt neben dem [2 + 2]-Produkt entsteht, steigt der Anteil des Cyclobutan-Derivates mit wachsendem Anteil an transoidem Dien-Konformer. Bei hoher Temperatur (120 °C, Cyclohexan) beobachtet man eine Spaltung vermutlich über das Di-radikal (80) zu (81) und (82).

Diese Resultate stützen die Vorstellung, daß die Vierringbildung, wie bereits bei der Diskussion von Schema 1 ange-



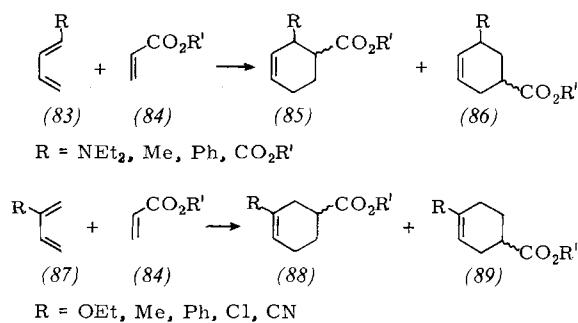
deutet, die Folge des Angriffs am transoiden Dien ist. Daß bei normalen Diels-Alder-Additionen sehr aktive Dienophile mit transoid fixierten Dienen über zwitterionische Zwischenstufen zu Vinylcyclobutan-Derivaten führen, konnte auch anderweitig gezeigt werden<sup>[121, 130]</sup>. Gleches gilt für die oben diskutierten halogenierten Olefine.

#### 4. Regiospezifität von Diels-Alder-Reaktionen

Diels-Alder-Reaktionen zeigen ähnlich wie die verwandten 1,3-Dipolaren Cycloadditionen eine ausgeprägte Tendenz zur bevorzugten Bildung bestimmter Regiosomere<sup>[3, 131, 132]</sup>. Lange bemühte man sich um eine Deutung durch Kombination „elektronischer“ und „sterischer“ Effekte, ohne jedoch eine befriedigende Lösung zu finden. Erst die Anwendung einfacher Störungstheoretischer Überlegungen führte zu einem Durchbruch<sup>[61–63]</sup>. Der folgenden Diskussion liegen die verallgemeinerten Grenzorbitale von Dienen und Olefinen von Houk<sup>[61]</sup> zugrunde.

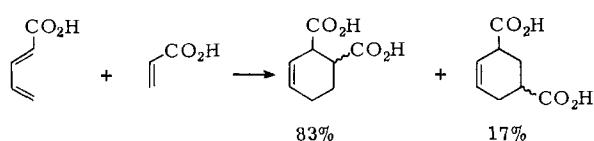
1-Substituierte Diene bilden unabhängig von der Natur des Substituenten (Schema 16) mit elektronenarmen Dienophilen wie Methylacrylat oder auch mit phenylsubstituierten Olefinen bevorzugt das „o“-Isomer (85), 2-substituierte Diene, wiederum unabhängig vom Substituenten, ergeben dagegen hauptsächlich das „p“-Isomer (89). Alle diese Reaktionen sind HOMO<sub>Dien</sub>-LUMO<sub>Dienophil</sub>-kontrolliert. Mit Abbildung 3 läßt sich nun leicht feststellen, welches der Isomere

bevorzugt gebildet werden sollte, indem man das HOMO des Dieno- mit dem LUMO des Dienophils derart zur Wechselwirkung bringt, daß die größeren bzw. kleineren Koeffizienten nebeneinander zu liegen kommen. Statt alle vier Eigenvektorkoeffizienten der reagierenden C-Atome von HOMO und LUMO zu berücksichtigen, kann man sich auch auf die größeren beschränken<sup>[63]</sup>.



Schema 16

Die Energien der verallgemeinerten Grenzorbitale von *Houk* wurden als Mittelwerte von Ionisationspotentialen oder Elektronenaffinitäten geeignet substituierter Olefine und Diene bestimmt; die Eigenvektorkoeffizienten entstammen Rechnungen, vornehmlich vom ab-initio- oder CNDO/2-Typ. Die mit der Hückel-Methode errechneten Eigenvektorkoeffizienten<sup>[63]</sup> sind bis auf diejenigen von elektronenarmen Olefinen (Z-substituiert) und Z-substituierten Dienen mit den anderen Werten in Übereinstimmung. Die Strukturen der Grenzorbitale von *Epiotis*<sup>[133]</sup> stimmen mit denen von *Anh* et al. überein. *Anh* et al.<sup>[63]</sup> und *Houk* et al.<sup>[61]</sup> kommen trotz dieser Diskrepanz in den erwähnten Fällen, z. B. für die Umsetzung von 2,4-Pentadiensäure mit Acrylsäure<sup>[134]</sup>, zu gleichen Aussagen, denn die Berücksichtigung der beiden HOMO-LUMO-Stabilisierungen im Hückel-Modell führt zum gleichen Resultat wie die Betrachtung der stärkeren Wechselwirkung unter Zugrundelegung der Houkschen Werte.



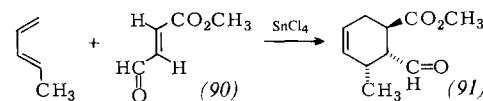
Für *Epiotis*<sup>[133]</sup>, der die bevorzugte Orientierung allein aus der Größe der Koeffizienten des dominanten HOMO-LUMO-Paares ableitet und Hückel-Rechnungen heranzieht, ist allerdings die Diskrepanz zwischen theoretischer Aussage und Experiment in diesen Fällen Anlaß, eine zweistufige Reaktion über ein Diradikal zu fordern. Eine eingehende Diskussion der Ergebnisse verschiedener Rechenmethoden zur Bestimmung von Eigenvektorkoeffizienten findet sich in<sup>[135]</sup>.

Welche mechanistischen Aussagen ermöglicht nun die Deutung der Regiochemie mit dem FMO-Modell? Man kann, abgesehen von den wenigen umstrittenen Beispielen, die Übereinstimmung von FMO-Aussage mit dem Experiment als Stütze eines Mehrzentrenmechanismus sehen. Jedoch wird wegen der unterschiedlichen Größe der Eigenvektorkoeffizienten bei gleichzeitiger Aufnahme der beiden neuen Bindungen ein unsymmetrischer Übergangszustand nahegelegt, wie ihn etwa *Woodward* und *Katz*<sup>[136]</sup> postuliert

haben. Mechanistisch beweisend kann die Aussage allerdings nicht sein.

Da besonders leicht zu merken, verdienen die verallgemeinerten Orbitale von *Houk* et al.<sup>[61]</sup> spezielle Beachtung. Allerdings stößt man hier bei Mehrfachsubstitution des Dieno- oder auch bei Heteromehrfachbindungen an die Grenze der Anwendbarkeit. Explizite HMO-Rechnungen für Diene und Dienophile aller Art, auch mit Heteromehrfachbindungen wie Nitrosoverbindungen<sup>[137]</sup>, erweitern den Anwendungsbereich<sup>[63]</sup>. Die qualitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment in über 100 Beispielen unterstreicht den Nutzen der FMO-Theorie zur Deutung der Regiochemie.

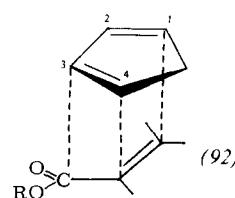
An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, daß Katalyse durch Lewis-Säuren auch die Regiochemie bei Diels-Alder-Reaktionen beeinflussen kann<sup>[138]</sup>. So führt die Umsetzung von (90) mit *trans*-1,3-Pentadien ohne Katalysator zu einem Gemisch von drei Adduktien im Verhältnis 5:3:1. Zusatz von Zinn-tetrachlorid bewirkt dagegen ausschließliche Bildung des auch bei der nichtkatalysierten Reaktion entstehenden Hauptisomers (91)<sup>[139]</sup>. Komplexierung von Dien oder Dienophil durch Lewis-Säuren verändert die energetische Lage und die Struktur der Grenzorbitale<sup>[140-142]</sup> und wirkt sich so auf die Regiochemie aus.



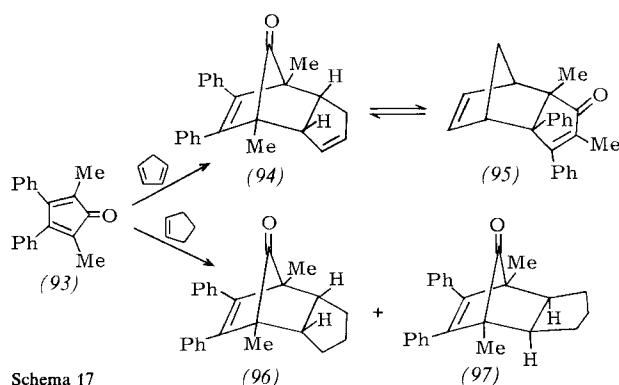
Außer durch die Größenverhältnisse der Eigenvektorkoeffizienten der dominanten HOMO-LUMO-Wechselwirkung soll die Regiochemie auch durch sekundäre Orbitalwechselwirkungen beeinflußt werden<sup>[142-145]</sup>. Sie sollen das durch primäre Wechselwirkungen gegebene Orientierungsverhalten noch verstärken. Der Einfluß solcher Kräfte auf die Regioselektivität scheint nicht ganz unumstritten<sup>[134]</sup>.

Neben der Bildung von „o“- oder „p“-Produkten bei Cycloadditionen unsymmetrischer Partner beobachteten bereits *Alder* et al. die bevorzugte Bildung von *endo*-Additionsprodukten<sup>[146]</sup>. Die experimentellen Fakten und Deutungsversuche wurden mehrfach diskutiert<sup>[3, 37, 131]</sup>. Hierbei wurde auch darauf hingewiesen, daß die Energien, welche diesen sterischen Ablauf der Addition bestimmen, nur in der Größenordnung von 0 bis ca. 3 kcal/mol liegen, entsprechend einem 1:1-Gemisch bzw. einer 100:1-Bevorzugung eines Isomers<sup>[3]</sup>. Auch ist bekannt, daß die *endo*/*exo*-Verhältnisse sowohl lösungsmittel-<sup>[37, 147]</sup> als auch temperaturabhängig sind<sup>[3, 148]</sup>. Nicht unter gleichen Bedingungen gewonnene experimentelle Daten dürfen daher nur mit Vorsicht vergleichend interpretiert werden.

Für Deutungen wurden in den letzten Jahren vornehmlich sekundäre Orbitalwechselwirkungen herangezogen. Der Anstoß hierzu ging von *Woodward* und *Hoffmann* aus<sup>[149]</sup> und wurde von anderen aufgegriffen<sup>[70, 150, 151]</sup>. Für die normale Diels-Alder-Addition bedeutet dies, daß sich die HOMO<sub>Dieno-</sub>LUMO<sub>Dienophil</sub>-Wechselwirkung nicht auf die reagierenden



C-Atome beschränkt, sondern auch Wechselwirkungen einschließt, wie sie in (92) zwischen C-3 und dem Carboxyl-C-Atom eingezeichnet sind. Die Bedeutung sekundärer Orbitalwechselwirkungen folgt aus eleganten Experimenten von Houk<sup>[152]</sup>, der 2,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-cyclopentadienon (93) mit Cyclopentadien und mit Cyclopenten umsetzte (Schema 17). Während das konjugierte Dien nur das *endo*-Addukt (94) bildete, entstanden bei der Reaktion mit Cyclopenten die beiden Isomere (96) und (97) im Verhältnis 1:1. (94) befindet sich bei höherer Temperatur mit seinem Umlagerungsprodukt (95) im Gleichgewicht.



Am Beispiel der Diels-Alder-Additionen von 3,4-Dimethylcyclobuten mit Cyclopentadien lässt sich ebenfalls die Bedeutung sekundärer Orbitalwechselwirkungen erkennen<sup>[153]</sup>. Die Kleinheit der Eigenvektorkoeffizienten in 3- und 4-Stellung dieses Triens wird dafür verantwortlich ge-

Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Furan schien lange ein Gegenbeispiel für die Bedeutung sekundärer Orbitalwechselwirkungen zu sein, da zunächst nur *exo*-Produkt isoliert wurde<sup>[157]</sup> und sich später ergab<sup>[158]</sup>, daß *endo*- und *exo*-Produkt nebeneinander entstehen; das *endo*-Addukt lagert sich in das *exo*-Produkt um, und zwar durch reversible Spaltung in die Komponenten. Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden<sup>[117]</sup>, daß die ursprüngliche *endo*-Addition 500mal rascher als die *exo*-Addition verläuft. Somit scheinen auch bei Furan, für das es keine sterische Behinderung der *exo*-Addition durch das Sauerstoffatom gibt, sekundäre Orbitalwechselwirkungen den Ausschlag für die Regiochemie zu geben.

Die Umsetzung von Cyclopentadien mit Cyclopenten, bei der nur *endo*-Addukt entsteht<sup>[159]</sup>, scheint auf die hervorragende Bedeutung der CH<sub>2</sub>-Klammer von Cyclopentadien als *endo*-dirigierendem Faktor hinzuweisen. Auf diesem nur sterisch begründbaren Einfluß könnte es auch beruhen, daß Propen bevorzugt *endo*-Addukt ergibt<sup>[160]</sup>. Keine Ausnahme bilden in dieser Reihe Cyclopropen<sup>[161]</sup> und Cyclobutene, solange diese nur an der Doppelbindung substituiert sind<sup>[162]</sup>. Führt man jedoch in 3-Stellung von Cyclopropen<sup>[163–166]</sup> und in 3- oder 3- und 4-Stellung von Cyclobuten<sup>[162, 167–169]</sup> Substituenten ein, so können sich die Verhältnisse ändern. Raumerfüllende Substituenten beeinträchtigen die Bildung des *endo*-Übergangszustandes, so daß nun auch die weniger günstige *exo*-Addition zum Zuge kommen kann. Daß die *endo*-Addition von Cyclopropen durch sterische Benachteiligung des *exo*-Übergangszustandes verursacht wird, konnte durch SCF-Störungsrechnungen gezeigt werden<sup>[165]</sup>.

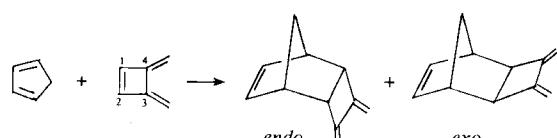
Kontrovers sind die Erklärungen für das Orientierungsverhalten bei der Addition der in Tabelle 4 aufgeführten

Tabelle 4. *endo/exo*-Verhältnisse und Aktivierungsparameter für die Umsetzung von Cyclopentadien mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Olefinen [172] (siehe auch Abb. 5).

Nr.	Olefin (Dienophil)	<i>endo/exo</i> 30 °C	$E_a(\text{endo}) - E_a(\text{exo})$ [kcal/mol]	$E_a(\text{endo})$ [kcal/mol]	$E_a(\text{exo})$
1	H <sub>2</sub> C=CH-COOH	4.36	-0.90	9.2	10.1
2	H <sub>2</sub> C=CH-CHO	3.25	-0.60	12.1	12.7
3	H <sub>2</sub> C=CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.04	-0.60	12.6	13.2
4	H <sub>2</sub> C=CH-CN	1.37	-0.20	13.2	13.4
5	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )COOH	0.440 [a]	+0.10	13.1	13.0
6	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CHO	0.328 [a]	+0.60	14.6	14.0
7	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.382 [a]	+0.90	16.1	15.2
8	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CN	0.143 [a]	+1.2	17.2	16.0
9	H <sub>2</sub> C-HC=CH-COOH	1.61 [a]	-0.70	13.3	14.0
10	H <sub>3</sub> C-HC=CH-CHO	1.50 [a]	-0.80	15.8	16.6
11	H <sub>3</sub> C-HC=CH-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.91 [a]	-0.20	16.2	16.4
12	H <sub>3</sub> C-HC=CH-CN	0.508 [a]	-0.80	15.2	16.0

[a] *endo/exo* bezogen auf —COOH, —CHO, —CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und —CN.

macht, daß bei der Reaktion mit Cyclopentadien ein 1:1-Gemisch aus *endo*- und *exo*-Verbindung entsteht. Die ausschließliche Bildung von *endo*-Addukten bei der Reaktion von Cyclobutadienen<sup>[154–156]</sup> lässt sich andererseits mit in 3- und 4-Stellung vergrößerten Eigenvektorkoeffizienten in den FMOs und damit einhergehender verstärkter Möglichkeit zur Bildung sekundärer Orbitalwechselwirkungen erklären.



Dienophile an Cyclopentadien. Während die japanische Forschungsgruppe<sup>[170]</sup> aus der Sonderstellung von Methacrylsäure-Derivaten, d. h. aus der bevorzugten *endo*-Stellung der Methylgruppe im Addukt, auf anziehende Wechselwirkungen zwischen Methylgruppe des Dienophils und  $\pi$ -System des Dien schießt, wurde von anderer Seite<sup>[171]</sup> darauf hingewiesen, daß eine solche Sonderstellung mit 2,5-Dimethyl-3,4-diphenylcyclopentadienon (93) als Dien nicht zu beobachten ist. Der sterische Effekt der CH<sub>2</sub>-Gruppe von Cyclopentadien scheint die Bevorzugung der *endo*-Position der Methylgruppe zu bewirken. Dies wird eindrucksvoll durch eine Analyse der *endo/exo*-Selektivität dieser Dienophile durch Konovalov et al.<sup>[172]</sup> bestätigt; die von dieser Arbeitsgruppe ermittelten *endo/exo*-Selektivitäten stimmen mit

denen in [170] überein. In Abbildung 5 ist  $\log k_x$  ( $k_x = exo$ -Additionsgeschwindigkeitskonstante) gegen  $\log k_n$  ( $k_n = endo$ -Additionsgeschwindigkeitskonstante) aufgetragen<sup>[172]</sup>. Man erkennt, daß sich die Dienophile vom Acrylsäure- und Crotonsäure-Typ auf einer Ausgleichsgeraden ( $r=0.997$ ) befinden.

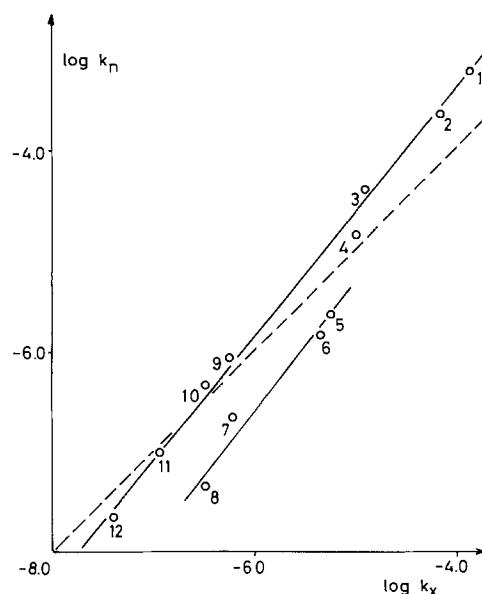


Abb. 5.  $\log k_x$  gegen  $\log k_n$  für die Reaktion der Dienophile aus Tabelle 4 mit Cyclopentadien.

den, während diejenigen des Methacrylsäure-Typs (5–8) eine Sonderstellung einnehmen. Gemeinsam ist allen drei Typen die Abstufung. Gestrichelt eingezeichnet wurde eine Gerade der Steigung 1, die für  $\log k_n = \log k_x$  gilt. Interessant ist, daß die Abweichung von der gestrichelten Geraden mit zunehmender Reaktivität zunimmt. Dies deutet auf die bereits früher festgestellte höhere Selektivität bei höherer Reaktivität hin, welche sich mit dem FMO-Modell interpretieren läßt. Die *endo/exo*-Selektivität ist also nicht ein Phänomen für sich, sondern ist an die absolute Reaktivität der Dienophile gekoppelt. Je reaktiver ein Dienophil ist, umso größer sollten die Selektivitätsunterschiede werden. Der Vergleich von Crotonsäure- mit Acrylsäure-Derivaten ist ein Hinweis in diese Richtung.

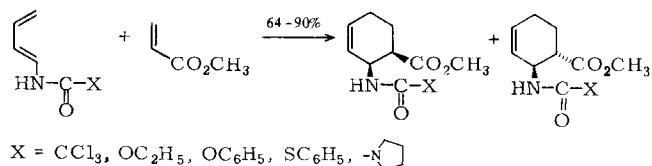
Die Sonderstellung der Methacrylsäure-Derivate wird auch von den russischen Autoren<sup>[172]</sup> mit dem sterischen Effekt der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Cyclopentadiens erklärt. Der Vergleich mit der Reaktivität des 2,3-Dimethylbutadiens gegenüber denselben Dienophilen bestätigt dies. Gegen diese Erklärung durch einen sterischen Effekt werden jedoch Einwände erhoben<sup>[173]</sup> und auch störungstheoretische Argumente angeführt<sup>[174]</sup>.

Ein weiterer regiochemischer Aspekt der Diels-Alder-Reaktion besteht in der *syn,anti*-Addition von 5-monosubstituierten Cyclopentadien-Derivaten<sup>[175]</sup>. Die Selektivität bei diesen Reaktionen läßt sich durch Zusatz von Lewis-Säuren als Katalysatoren beeinflussen<sup>[176]</sup>. Anh beschrieb diese Experimente und interpretierte sie durch sterische Effekte, van-der-Waals-London-Kräfte und Orbitalwechselwirkungen<sup>[177]</sup>.

## 5. Kinetische Untersuchungen

### 5.1. Einfluß der Dien- und Dienophil-Struktur auf die Reaktivität

Die bevorzugte Reaktion elektronenreicher Diene mit elektronenarmen Dienophilen unter Bildung sechsgliedriger Carbocyclen gilt seit den ursprünglichen Arbeiten von *Diels* und *Alder* als der Prototyp der nach ihnen benannten Cycloaddition. Vielfältige Beispiele belegen diesen Sachverhalt<sup>[3, 37, 178]</sup>. Die Befunde ließen sich durch das FMO-Modell theoretisch deuten, das die hohe Reaktivität auf den beherrschenden Einfluß des Abstandes  $HOMO_{\text{Dien}} - LUMO_{\text{Dienophil}}$  zurückführte<sup>[23, 57]</sup>. Gl. (c) beschreibt diesen Zusammenhang quantitativ, wobei entweder eine lineare Korrelation von  $1/(E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}})$  mit  $\log k_2$  – letzteres als Maß für  $E_a$  – oder ein hyperbolischer Zusammenhang von  $E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}}$  mit  $\log k_2$  erwartet wird. Natürlich läßt sich bei konstantem Dien oder Dienophil in einer Reaktionsreihe auch allein diejenige Orbitalenergie betrachten, die durch Substitution betroffen ist. Ein hyperbolischer Zusammenhang wurde für Umsetzungen substituierter Diene mit Tetracyanethylen und Maleinsäureanhydrid erkannt<sup>[179]</sup>. Daß diese Art der Korrelation im Bereich eines kleinen Ausschnittes der Hyperbel linear wird, zeigt die Umsetzung von 1-Acylaminobutadienen mit Acrylsäuremethylester<sup>[180]</sup>.



In Abbildung 6 ist  $1/(E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}})$  gegen  $\log k_2$  für die Cycloadditionen von Cyclopentadien und 9,10-Dimethylanthracen mit cyansubstituierten Ethylenen<sup>[181]</sup> dargestellt, kinetische Daten, die früher von uns erarbeitet wurden<sup>[7]</sup>.

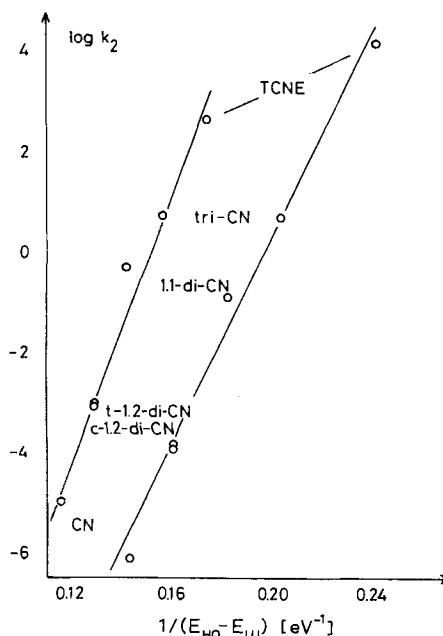


Abb. 6. Korrelation von  $\log k_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) gegen  $1/(E_{\text{HO(Dien)}} - E_{\text{LU(Dienophil)}})$  für die Cycloadditionen von Cyclopentadien (linke Kurve) und 9,10-Dimethylanthracen (rechte Kurve) an cyansubstituierte Ethylene [181].

Während Abbildung 6 das Reaktivitätsmodell gut bestätigt, scheint ihm Abbildung 7, in der  $\log k_2$  gegen  $1/(E_{HO(Dien)} - E_{LU(TCNE)})$  für die Cycloadditionen substituierter Diene mit Tetracyanethylen aufgetragen wurden, zu widersprechen<sup>[124]</sup>. Eine nähere Analyse der Geschwindigkeitsdaten in Tabelle 5 löst den Widerspruch auf.

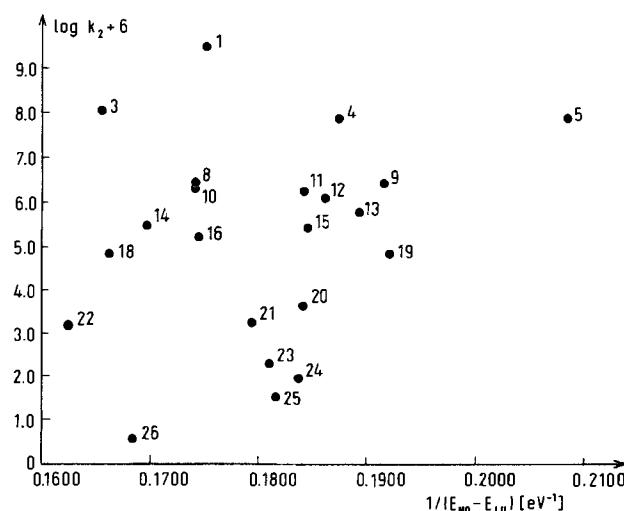


Abb. 7. Darstellung von  $\log k_2$  ( $20^\circ\text{C}$ ) gegen  $1/(E_{HO(Dien)} - E_{LU(TCNE)})$  für die Cycloadditionen substituierter Diene an Tetracyanethylen (Zahlen siehe Tabelle 5).

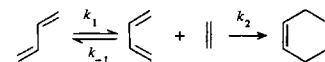
Tabelle 5. Kinetische Daten für die Umsetzung substituierter Diene mit Tetracyanethylen [124] (TCNE) bei  $20^\circ\text{C}$  und Maleinsäureanhydrid (MSA) bei  $30^\circ\text{C}$ .

Nr.	Dien	$\log k_2 + 6$ [a] TCNE	MSA
1	Cyclopentadien	9.552	4.964
2	Alloocimen B	9.422	
3	1,2-Bis(methylen)cyclohexan	8.058	3.878
4	trans-1-Methoxybutadien	7.935	2.925
5	trans,trans-1,4-Dimethoxybutadien	7.925	
6	Hexamethylradialen ( $\rightarrow$ Monoaddukt)	6.726	
7	Alloocimen A [b]	6.538	
8	2-Methoxybutadien	6.471	
9	trans,trans-2,4-Hexadien	6.449	
10	2,3-Dimethylbutadien	6.386	2.526
11	cis-1-Methoxybutadien	6.279	
12	1,3-Cyclohexadien	6.137	2.120
13	trans-1-Phenylbutadien	5.814	2.049
14	2-Phenylbutadien	5.509	2.778
15	trans-1,3,5-Hexatrien	5.456	
16	trans-1,3-Pentadien	5.243	2.356
17	Hexamethylradialen ( $\rightarrow$ Bisaddukt)	5.146	
18	2-Methylbutadien	4.882	2.187
19	trans-trans-1,4-Diphenylbutadien	4.867	0.471
20	1,3-Cycloheptadien	3.636	
21	4-Methyl-1,3-pentadien [b]	3.262	
22	1,3-Butadien	3.228	1.832
23	cis,trans-2,4-Hexadien	2.305	
24	cis-1,3,5-Hexatrien	1.952	
25	cis-1-Phenylbutadien [b]	1.502	
26	cis-1,3-Pentadien	0.583	

[a]  $k$ -Werte in  $[1 \text{ mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$ . [b] Die  $k$ -Werte beziehen sich auf die  $[4+2]$ - und  $[2+2]$ -Cycloaddition.

Die Reaktivität bei Diels-Alder-Additionen ist nicht nur orbitalkontrolliert, sondern hängt auch von anderen Einflüssen ab. Zu diesen zählen vor allem konformative Effekte im Dien. Bereits Eisler und Wassermann<sup>[182]</sup> haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Lage des Gleichgewichtes *s-cis*-zu *s-trans*-Dien die Geschwindigkeit der Umsetzung beeinflusst.

Diese Aussage ist gültig, ganz gleich, ob die zweite Form im Gleichgewicht mit dem *s-trans*-Dien eine *cis*- oder *gauche*-Konformation ist<sup>[183]</sup>. Die Diene in Tabelle 5 enthalten



einen oder mehrere Substituenten in verschiedenen Positionen oder sind gar cyclisch. Somit wird der Energieinhalt der *s-cis*-Form und auch ihr Anteil im Gleichgewicht stark variieren und die Geschwindigkeit beeinflussen. Die geringe Reaktivität *cis*-1-substituierter und 1,1-disubstituierter Diene unterstreicht diese Feststellung; bei diesen Dienen muß überhaupt gefragt werden, ob eine *s-cis*-Konformation existieren kann. Warum sollte die  $[4+2]$ -Cycloaddition nicht auch von einer *gauche*-Form aus möglich sein? Im Zusammenhang mit diesen konformativen Effekten sei daran erinnert, daß bei den *cis*-1-substituierten und 1,1-disubstituierten Dienen eine  $[2+2]$ - mit der  $[4+2]$ -Cycloaddition konkurriert (siehe Abschnitt 3). Abbildung 8 versucht diesen Zusammenhang zu verdeutlichen.

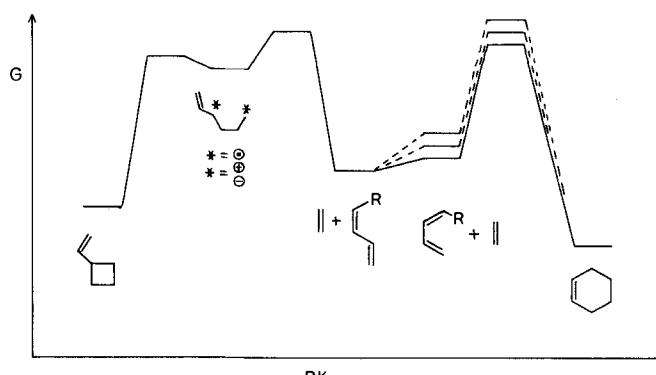


Abb. 8. Einfluß des Energieinhaltes der *s-cis*-Form von Dienen auf das Verhältnis von Vierring- zu Sechstringbildung, schematisch (siehe Text; R wurde in den Produkten weggelassen).

Im Normalfall liegt der Übergangszustand der  $[4+2]$ -Addition energetisch unter dem für die  $[2+2]$ -Cycloaddition. Gestrichelt wurde eingezeichnet, wie sich dieser Übergangszustand nach oben verschiebt, wenn die Energie der *s-cis*-Form zunimmt. Dabei kann es geschehen, daß er energiereicher oder genau so energiereich wird wie der Übergangszustand für die  $[2+2]$ -Addition, die von der *s-trans*-Form ausgehen sollte. Unter diesen Bedingungen konkurrieren  $[4+2]$ - und  $[2+2]$ -Addition miteinander. Mechanistisch impliziert dies, daß sich der Vierring nicht aus dem cisoiden Dien bildet. Dies erscheint plausibel, denn der Übergangszustand der vom *s-cis*-Dien ausgehenden Vierringaddition sollte energetisch um soviel höher liegen wie die *s-cis*-Form über dem *s-trans*-Dien und damit nicht konkurrenzfähig sein.

Ist hierin eine mechanistische Aussage enthalten? Zunächst nicht, jedoch geht aus den kinetischen Untersuchungen von Huisgen und Ortega<sup>[130]</sup> für die  $[2+2]$ -Addition eines transoid fixierten Dien mit TCNE eindeutig der zwitterionische Ablauf hervor. Ähnliches hatten Bartletts stereochemische Untersuchungen bei diradikalisch ablaufenden  $[2+2]$ -Cycloadditionen ergeben<sup>[121]</sup>. Stewarts Beobachtung<sup>[184]</sup>, daß der Anteil an Vierringprodukt bei der Umsetzung von 4-Methylpentadien (1,1-Dimethylbutadien) mit TCNE zunimmt, wenn die Lösungsmittelpolarität steigt,

deutet an, daß Vierring und Sechsring auf zwei unabhängigen Wegen entstehen. In die gleiche Richtung weist die Tatsache, daß cisoid fixierte Diene mit TCNE kein Vierringprodukt ergeben.

Die  $\log k_2$ -Werte der Umsetzung cisoid fixierter Diene mit TCNE hängen vom 1,4-Abstand im Dien ab<sup>[185, 186]</sup> und lassen sich linear mit ihm korrelieren<sup>[186]</sup> (Abb. 9). Die Varia-

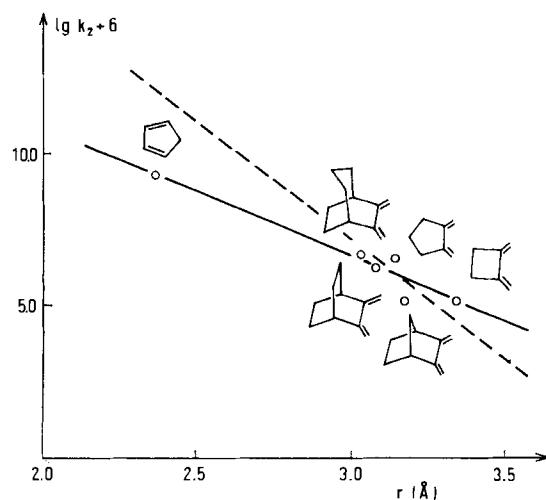


Abb. 9. Abhängigkeit der  $\log k_2$ -Werte vom 1,4-Abstand im Dien bei der Reaktion mit TCNE.

tion des 1,4-Abstandes über etwas mehr als 1.0 Å hat Geschwindigkeitsänderungen von mehreren Zehnerpotenzen zur Folge. Die ausgezogene Ausgleichsgerade wurde unter Einbeziehung von Cyclopentadien, die gestrichelte unter Ausschluß dieses Dienis erhalten. Die gestrichelte Gerade weist darauf hin, daß Cyclopentadien aufgrund seines 1,4-Abstandes rascher reagieren sollte. Hemmend wirkt sich offensichtlich die  $\text{CH}_2$ -Brücke aus. Der funktionale Zusammenhang von 1,4-Abstand und Reaktionsgeschwindigkeit dürfte ein Hinweis auf einen konzertierten Ablauf der Cycloaddition sein. Im Übergangszustand ist die *Wechselwirkung mit beiden Zentren*, an denen die neuen  $\sigma$ -Bindungen entstehen, bedeutsam. Dies ist in Einklang mit dem FMO-Modell. Mit einem Zweistufenmechanismus ist der Befund nur vereinbar, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ringschluß eines intermediären Zwitterions oder Diradikals wäre. Experimentelle Hinweise für diese Möglichkeit liegen jedoch nicht vor.

Die kinetischen Daten der Tabelle 5 geben einen weiteren Hinweis auf die Kraft des FMO-Modells. Die höhere Reaktivität 1-substituierter gegenüber entsprechenden 2-substituierten Dienen folgt zwangslässig aus der Tatsache, daß das Dien-HOMO größere Eigenvektorkoeffizienten in 1- als in 2-Stellung aufweist<sup>[57, 124]</sup>.

Legt die Interpretierbarkeit der kinetischen Daten für normale Diels-Alder-Reaktionen mit dem FMO-Modell den Synchronablauf dieser Cycloadditionen nahe? Zumindest gilt für die cyansubstituierten Ethylene, daß ein Cyansubstituent die Geschwindigkeit einer nachweislich zweistufigen Vierringcycloaddition anders als bei den Diels-Alder-Reaktionen beeinflußt: Hier findet man keinen linearen Zusammenhang zwischen  $\log k_2$  und der inversen HOMO-LUMO-Differenz. *Huisgen et al.*<sup>[128]</sup> sehen in diesem andersartigen Verhalten sogar eine neue Methode zur mechanistischen Differenzierung von Synchron- und Mehrstufenreaktionen.

In der Literatur<sup>[19]</sup> wurden gerade die kinetischen Daten<sup>[7]</sup> für die Reaktion von Cyanethylenen mit Dienen als Beweis für eine diradikalische Zwischenstufe in einem Zweistufenmechanismus gewertet. Tabelle 6 enthält die aus<sup>[7]</sup> entnommenen  $k_2$ -Werte in Form der Geschwindigkeitsverhältnisse  $k_2/k_1$  bei sukzessiver Einführung von Nitrilfunktionen am Dienophil. Der  $k$ -Wert für die Umsetzung von Cyclopentadien mit Ethylen wurde aus den Angaben in<sup>[97]</sup> errechnet.

Tabelle 6. [4+2]-Cycloadditionen von Cyclopentadien und 9,10-Dimethylanthracen (20 °C, Dioxan): Substituenteneinfluß bei Variation des Dienophils [7, 8, 97].

Nr.	Dienophil-Variation 1 → 2	$k_2/k_1$ für Reaktion mit Cyclopentadien	$k_2/k_1$ für Reaktion mit 9,10-Dimethylanthracen
1	= → $\text{C}\equiv\text{N}$	117000	—
2	$\text{C}\equiv\text{N}$ → $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	88	147
3	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ → $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	78	156
4	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ → $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	44000	143000
5	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ → $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	10	46
6	$\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ → $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	≈ 950	100000

Zweifelsohne hat eine „unsymmetrische“ Substitution des Dienophils (Nr. 1 und 4) den größten Einfluß auf das Verhältnis  $k_2/k_1$ ; dies scheint für eine diradikalische Zwischenstufe zu sprechen. Das FMO-Modell läßt jedoch den gleichen Effekt infolge der Verringerung der HOMO-LUMO-Differenz und der Veränderung der Eigenvektorkoeffizienten erwarten. Eine Substitution am zweiten Dienophil-C-Atom (Nr. 2, 3, 5 und 6) ist gleichfalls mit einer Geschwindigkeitssteigerung verbunden, wobei, in Einklang mit dem FMO-Modell, beim reaktiveren Dien sogar der größere Effekt beobachtet wird. Bei einer diradikalischen Zwischenstufe sollte man dagegen wegen des Konjugationsverlusts eher eine Abnahme des Verhältnisses  $k_2/k_1$  erwarten.

Tabelle 5 enthält  $\log k_2$ -Werte nicht nur für die Umsetzungen der Diene mit TCNE, sondern auch mit Maleinsäureanhydrid (MSA). Generell sind die Reaktivitätsunterschiede der Diene gegenüber MSA kleiner als gegenüber TCNE. Ähnliche Verhältnisse findet man bei der Cycloaddition substituierter Anthracene an MSA<sup>[187]</sup> und an TCNE<sup>[188]</sup>. Hierin spiegelt sich eine höhere Selektivität bei höherer Reaktivität wider, welche sich mit dem FMO-Modell in einfacher Weise deuten läßt<sup>[23]</sup>. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten russische Autoren<sup>[189]</sup> bei Diels-Alder-Reaktionen von Acenen mit *N*-Aryl-maleinimiden. Dieses Verhalten weicht von normalen Reaktivität-Selektivität-Beziehungen ab (Diskussion siehe<sup>[190]</sup>).

Abnehmende Reaktivität bei der normalen Diels-Alder-Reaktion als Folge des wachsenden Orbitalenergieabstandes  $\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$  bedeutet für die Potentialhyperfläche zunehmende Energie. Die Beteiligung der CT-Konfiguration an der Gestalt der Potentialfläche, welche Edukte mit Produkten verbindet, nimmt ab. Dies kann als Konsequenz haben, daß alternative Wege auf der Potentialfläche

gangbar werden und die ursprüngliche Reaktionsweise verhindern. Auf diese Art lässt sich eventuell das Verhalten der halogenierten Olefine deuten, deren Cycloadditionen Bartlett et al. in einer Reihe eleganter Arbeiten untersucht haben<sup>[109, 121]</sup>. Die Begünstigung des Synchronweges durch CT-Wechselwirkung, wie sie für TCNE gegeben ist, existiert nicht mehr. Jedoch haben Halogene, insbesondere die höheren, eine ausgeprägte Fähigkeit, Radikalzentren zu stabilisieren. Damit wird der direkte, konzertierte Weg zu den Produkten erschwert, während der Weg über ein Diradikal sich als günstige Alternative anbietet. Im Unterschied zu den Befunden bei der Reaktion von TCNE mit 1,1-disubstituierten Dienen<sup>[124, 129, 191]</sup>, bei denen sich die Sechsringe direkt und nicht über eine zwitterionische Zwischenstufe zu bilden scheinen, weisen die Resultate der Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen mit Butadien und 2,4-Hexadienen darauf hin<sup>[109]</sup>, daß auch die Sechsringbildung zumindest teilweise über ein Diradikal verläuft. Die Reaktionskoordinate könnte wie in Abbildung 10 aussehen.

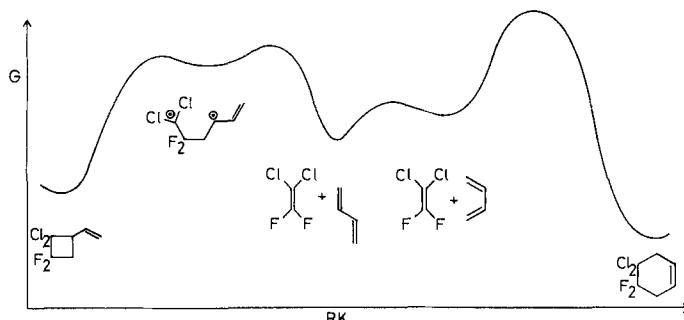


Abb. 10. Reaktionskoordinate für die Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylen mit Butadien.

Die Reaktivität von Dienophilen und somit deren Selektivität lässt sich häufig durch Katalyse mit Lewis-Säuren steigern. Die zahlreichen von Inukai und Kojima gesammelten Befunde<sup>[192]</sup> lassen sich auf der Basis des FMO-Modells deuten<sup>[140, 141]</sup>. Komplexierung des Dienophils mit Lewis-Säuren wirkt sich wie ein stark elektronenanziehender Substituent aus, der das LUMO absenkt und dadurch die  $\text{HO}_{\text{Dien}}-\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung verstärkt.

## 5.2. Normale, neutrale, inverse Diels-Alder-Reaktionen

Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 angedeutet (siehe auch Abb. 1), hat man entsprechend der FMO-Theorie prinzipiell drei Cycloadditionstypen zu erwarten:

*Normale Reaktionen* (Typ I) mit  $\text{HOMO}_{\text{Dien}}-\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Kontrolle

*Neutrale Reaktionen* (Typ II), bei denen beide HOMO-LUMO-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen; Kennzeichen dieses Reaktionstyps ist, daß sowohl die Einführung elektronenspendender als auch elektronenanziehender Substituenten in Dien oder Dienophil die Reaktion beschleunigt und

*Invers Reaktionen* (Typ III) mit  $\text{LUMO}_{\text{Dien}}-\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}$ -Kontrolle.

Bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen wurden durch kinetische Messungen für alle drei Reaktionstypen Beispiele nachgewiesen<sup>[23]</sup>. Wie ist die Situation bei Diels-Alder-Reaktionen?

Tabelle 7 bietet eine Auswahl von  $\rho$ -Werten für [4+2]-Cycloadditionen mit CC-, NN- und NO-Doppel- und CC-Dreifachbindungsdiensophilen. Das Vorzeichen der  $\rho$ -Werte weist die Systeme 1.1–1.8 eindeutig als *normale* Diels-Alder-Reaktionen aus. Analog zeigen die Vorzeichen der  $\rho$ -Werte für die Systeme 2.1–2.7 *inverse* Cycloadditionen an. Im System 2.3 korrelieren die  $\log k$ -Werte linear mit den Redoxpotentialen der Diaryltetrazine<sup>[206]</sup>. Soweit untersucht, fallen die  $\rho$ -Werte mit steigender Temperatur. Der absolute Zahlenwert des Reaktionsparameters  $\rho$  ist im Regelfall klein und weist auf nur geringe Partialladungen im geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand. Nur bei den Reaktionen substituierter Nitrosoarene (Nr. 1.6 und 1.7) deutet sich ein unsymmetrischer Übergangszustand mit höheren Partialladungen an. Desgleichen findet man einen den normalen Mittelwert übersteigenden  $\rho$ -Wert bei den Cycloadditionen des Dehydrobenzols an substituierte Arene (Nr. 1.4); in diesem Fall ist C-1 des Dien unmittelbar substituiert, während in den übrigen Beispielen der Tabelle 7 der Substituent durch eine Phenylengruppe vom Diensystem getrennt ist. In einigen Fällen wird die Hammett-Beziehung nur unter Verwendung von  $\sigma^+$ -Werten erfüllt. Weitere Beispiele für Substituenteneinflüsse haben insbesondere Konovalov et al. untersucht<sup>[193]</sup>.

Welche mechanistische Bedeutung haben diese  $\rho$ -Werte? Übergangszustände mit höheren Partialladungen, wie man sie z. B. bei SolvolySEN<sup>[194]</sup> oder elektrophilen aromatischen Substitutionen findet, zeigen stärker negative  $\rho$ -Werte als -3 bis -4. So gilt für die Nitrierung von Benzol-Derivaten  $\rho = -6.53$ . Auch die über zwitterionische Zwischenstufen ablaufenden [2+2]-Cycloadditionen der Cyanethylene weisen sehr hohe negative  $\rho$ -Werte auf<sup>[27]</sup>; Bartlett fand für die [2+2]-Cycloaddition substituierter Styrole an TCNE bei Auswertung nach der Yukawa-Tsuno-Gleichung  $\rho = -7.1 \pm 0.5$  (25 °C). Die kleinen  $\rho$ -Werte bei den bis jetzt untersuchten Diels-Alder-Reaktionen schließen somit eine Zweistufenreaktion über eine zwitterionische Zwischenstufe eindeutig aus. Auch mit dem FMO-Modell lässt sich die Existenz von  $\rho$ -Werten ungleich Null bei konzertierten Cycloadditionen deuten<sup>[195, 196]</sup>.

Aus dem Arbeitskreis um Konovalov kommen die ersten Beispiele für *Diels-Alder-Reaktionen des Typs II*, die jüngst von Kanematsu et al.<sup>[209]</sup> bestätigt werden konnten. Tabelle 8

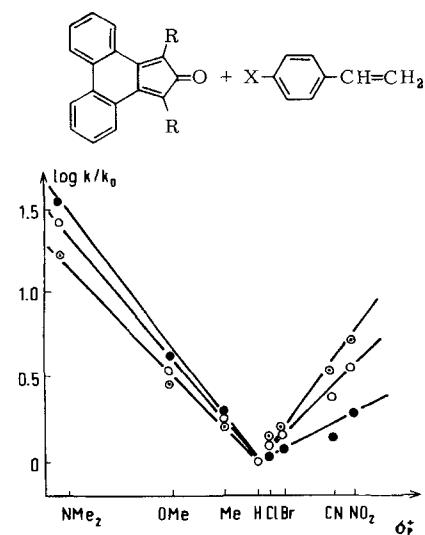


Abb. 11. Zusammenhang zwischen  $\log k/k_0$  und  $\sigma_p^+$  für [4+2]-Cycloadditionen substituierter Phenacyclone und substituierter Styrole (34.1 °C, in Chlorbenzol) [209]. ○ R = H, ⊖ R = OCH<sub>3</sub>, ● R = Cl; X siehe Abszisse.

Tabelle 7. Elektronische Substituenteneffekte bei [4+2]-Cycloadditionen:  $\rho$ -Werte. Als Substituenten (Su) wurden z. B. verwendet:  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ .

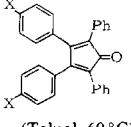
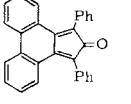
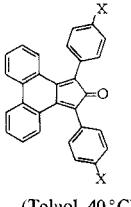
Nr.	Dien	Dienophil	Solvans	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\rho$	Lit.	
„Normale“ Additionen							
1.1			Dioxan	25	-0.685	[197]	
				35	-0.621		
				45	-0.606		
1.2			Benzol	15	-0.25	[198]	
				25	-0.24		
				35	-0.22		
1.3			Benzol	24	-0.40	[199]	
				34	-0.36		
				44	-0.33		
1.4			Tetrahydrofuran	~45	-1.79	[200]	
1.5			Methylcyclohexan	176	+1.10	[201]	
1.6			96proz. Ethanol	10	+2.57	[198]	
1.7			CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	+2.53	[202]	
1.8			Benzol	30	+0.58		
„Inverse“ Additionen							
2.1			—	150	+0.71	[204]	
2.2		6H <sub>4</sub> Cl group at position 4, fused with a diazepine ring which is further fused with a cyclohexa-2,4-diene ring."/>		Dioxan	30	+1.25	[206]
2.4			Dioxan	20	-1.07	[207]	
2.5			Nitrobenzol	120	-0.59	[208]	
2.6			Dioxan	100	-0.35	[209]	
2.7			Dioxan	130	-0.28	[6]	

[a] endo-Addition. [b] exo-Addition.

enthält einige typische Beispiele. Bei Tetrachlor- und Tetra-brom-o-benzochinon als O=C—C=O-Dien liegt das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit bei *p*-Chlorstyrol, bei den übrigen Dienen im Regelfall dagegen bei Styrol selbst. Interessanterweise läßt sich in der Cyclopentadienon-Serie, aber auch an anderen Systemen, durch Einführung elektronenanziehender Substituenten entsprechend den theoretischen Voraussagen ein Übergang von Typ II zu Typ I erreichen. Während Pentacen noch Typ I (normale Diels-Alder-Reaktion) angehört<sup>[193]</sup>, verschieben zwei Chloratome in den Positionen 6 und 13 des Systems die Reaktion zum Typ II

(neutrale Diels-Alder-Reaktion). Bei Auftragung von  $\log k_2$  gegen  $E_{\text{HOMO}}$  des Dienophils erkennt man für die Reaktion mit Phenacyclon entsprechend Typ II eine U-förmige Abhängigkeit<sup>[209]</sup>. Abbildung 11 gibt die Daten von Kanematsu wieder<sup>[209]</sup>. Die Auftragung der Daten für die substituierten Styrole führt wiederum nur unter Verwendung der  $\sigma_p^+$ -Werte zu einem linearen Hammett-Diagramm mit einem Minimum für R = H, die  $\rho$ -Werte wechseln das Vorzeichen; dabei findet man, daß im Bereich  $\sigma_p^+ < 0$  das *p*-chlorosubstituierte Dien am raschesten und im Bereich  $\sigma_p^+ > 0$  das *p*-Methoxyderivat am langsamsten reagiert (Abb. 11).

Tabelle 8. [4+2]-Cycloadditionen mit substituierten Styrolen  $H_2C=CH-C_6H_4R$ . Werte für  $10^5 \cdot k_2$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ].

Nr.	Dien (Bedingungen)	R =	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -Cl	H	<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	<i>p</i> -NMe <sub>2</sub>	Lit.
1	Tetrachlor- <i>o</i> -benzochinon (ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl, 30 °C)		7950	2880	—	35.4	64.6	145	970	—	[210]
2	Tetrabrom- <i>o</i> -benzochinon (ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl, 30 °C)		13 800	4900	—	69.2	100	250	1660	—	[210]
3	6,13-Dichlor- pentacen (Toluol, 50 °C)		45.5	32	17.6	—	12.5	—	19.2	44.6	[211]
4		X = H X = Br X = CH <sub>3</sub> O X = NMe <sub>2</sub>	8.80 7.80 8.30 8.60	7.90 8.50 6.20 4.80	— — — —	7.80 9.50 4.45 3.10	7.30 18.8 4.46 1.55	— — — —	10.2 19.5 5.25 2.00	33.8 102 17.6 3.70	[212]
5		[a]	1330	—	350	334	149	251	614	—	[213]
6		X = NO <sub>2</sub> X = Cl X = H X = CH <sub>3</sub> X = CH <sub>3</sub> O	612 1170 1820 2200 2320	452 700 790 1120 930	815 870 750 945 740	— — — — —	940 600 440 410 460	— — — — —	4710 1850 1240 1330 1200	71 000 11 200 74 800 4550 5 480	[214]

[a] Reaktion mit HC—C—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R.

### 5.3. Lösungsmitteleinflüsse

Das Studium des Lösungsmitteleinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht Aussagen über Polaritätsänderungen auf dem Weg vom Edukt zum Übergangszustand; eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Lösungsmittelpolarität zeugt z. B. davon, daß der Übergangszustand stärker polar als der Grundzustand ist. Bei den [4+2]-Cycloadditionen wurden im Zusammenhang mit systematischen kinetischen Untersuchungen auch die Lösungsmittelleffekte intensiv studiert. Die Tabellen 9–16 geben eine Auswahl der kinetischen Befunde. Sie enthalten eine Variation der Dien- und Dienophilkomponente entsprechend vielen Zehnerpotenzen in der Absolutgeschwindigkeit. Zum Teil findet sich neben den  $k$ -Werten, den  $\Delta G^\ddagger$ -Werten analog, auch eine Aufgliederung des  $\Delta G^\ddagger$ -Terms in  $E_A/\log A$  oder  $\Delta H^\ddagger/\Delta S^\ddagger$ -Anteile.

Folgende Aussagen lassen sich aus den Daten der Tabellen 9–16 ableiten:

- Der Lösungsmitteleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist generell – unabhängig von den untersuchten Systemen – relativ gering und liegt auch bei Überstrecken eines größeren Polaritätsbereichs selten oberhalb eines Faktors von 10. Lediglich bei den Umsetzungen von TCNE (Tabelle 11) und 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (Tabelle 14) ist der Beschleunigungsfaktor größer.

Tabelle 9. Solvenceinfluß auf die Dimerisation von Cyclopentadien. Werte für  $10^7 \cdot k_2$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] bei 20 °C [4].

Solvans	$10^7 \cdot k_2$	$E_a$ [kcal/mol]	$\log A$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	19	16.4	6.4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	13	15.1	5.5
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	10	14.7	5.0
Paraffinöl	9.8	17.4	7.1
Dioxan	9.4	17.3	6.8
CS <sub>2</sub>	9.3	16.9	6.2
CCl <sub>4</sub>	7.9	17.1	6.7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6.6	16.4	6.1
Cyclopentadien	5.6	16.2	5.8

Tabelle 10. Solvenceinfluß auf die [4+2]-Cycloaddition von Fumarsäurenitril an 9,10-Dimethylanthracen.  $10^3 \cdot k_2$  [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] bei 85 °C [3].

Solvans	$10^3 \cdot k_2$	Solvans	$10^3 \cdot k_2$
HCB <sub>3</sub>	≈ 21	CH <sub>3</sub> CN	9.0
HCCl <sub>3</sub>	22	Pyridin	7.9
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	20	Dioxan	6.5
CH <sub>3</sub> OH	≈ 19	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	6.5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	16	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.2
CCl <sub>4</sub>	15	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	≈ 4
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	14	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	3.9
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	14	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	2.8
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	12		

- Die Natur des Dienophils (CC-, NN- und NO-Dienophile) hat ebensowenig Einfluß auf die Solvensabhängigkeit

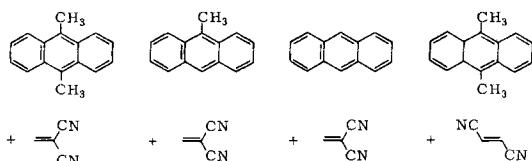
Tabelle 11. Solvenceinfluß auf die [4 + 2]-Cycloaddition von Tetracyanethylen an Anthracen. Werte für  $10^2 \cdot k_2$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] [215, 216].

Solvans	$10^2 \cdot k_2$	$\Delta H^\ddagger$ ( $\pm 0.5$ kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ ( $\pm 2.0$ cal $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )
$\text{CHCl}_3$	628	4.2	-49
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	469	6.4	-42
<i>o</i> -Dichlorbenzol	465	4.5	-47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	286	7.5	-36
Sulfolan	274	6.0	-42
$\text{CH}_3\text{CN}$	271	7.3	-37
Propylenkarbonat	194	7.1	-38
$\text{C}_6\text{H}_6$	50	9.2	-30
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	45.7	7.5	-35
Cyclohexanon	26	9.7	-29

Tabelle 12. Solvenceinfluß auf die [4 + 2]-Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid an Isopren.  $k_{\text{rel}}$ -Werte bei  $30.3^\circ\text{C}$  [217]; zum Vergleich: Dielektrizitätskonstante (DK).

Solvans	DK	$k_{\text{rel}}$
<i>o</i> -Dichlorbenzol	7.5	13.3
Nitrobenzol	36	10.5
Benzonitril	26	6.84
Nitromethan	39	6.63
<i>m</i> -Dichlorbenzol	5.0	6.59
Chlorbenzol	5.6	5.03
Anisol	4.3	5.03
Benzol	2.3	3.49
Isopropylether	4.3	1.00

Tabelle 13. Solvenceinfluß auf [4 + 2]-Cycloadditionen von Dicyanethylenen an substituierte Anthracene. Werte für  $10^4 \cdot k_2$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] bei  $20^\circ\text{C}$  [218].



Solvans				
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	4850	679	7.08	3.80
$\text{CH}_3\text{CN}$	3800	689	6.83	2.73
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	3330	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1800	255	—	—
Dioxan	1270	192	2.55	1.40

Tabelle 14. Solvenceinfluß auf die [4 + 2]-Cycloaddition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolindin an Anthracen. Werte für  $10^4 \cdot k_2$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] bei  $25^\circ\text{C}$  [203, 216].

Solvans	$10^4 \cdot k_2$	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal $\text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ]
$\text{CHCl}_3$	50900	5.6	-37
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	15500	6.7	-35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	10100	7.6	-33
$\text{C}_6\text{H}_6$	5200	8.4	-32
	6700 [a]	9.3 [a]	-28.7 [a]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	3300	10.3	-26
$\text{CH}_3\text{CN}$	3200	9.2	-30
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	2900	10.0	-28
<i>o</i> -Xylol	2100	11.0	-25
Dioxan	1300	10.5	-28
	1310 [a]	10.5 [a]	-28.0 [a]
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	830	11.6	-25
	830 [a]	11.6 [a]	-25.4 [a]
Tetrahydrofuran	280	12.0	-25

[a] Bei  $30^\circ\text{C}$ .

Tabelle 15. Solvenceinfluß auf die [4 + 2]-Cycloaddition von Nitrosobenzol an 1,3-Cyclohexadien. Werte für  $10^2 \cdot k_2$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] bei  $25^\circ\text{C}$  [219].

Solvans	$10^2 \cdot k_2$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.16
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.07
$\text{CHCl}_3$	1.11
$\text{C}_6\text{H}_6$	1.00
$\text{CCl}_4$	1.04

Tabelle 16. Solvenceinfluß auf die [4 + 2]-Cycloaddition von Styrol an Hexachlorcyclopentadien ( $85^\circ\text{C}$ ) und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin ( $90^\circ\text{C}$ ). Werte für  $10^5 \cdot k_2$  [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] [218].

Solvans	Hexachlorcyclopentadien $10^5 \cdot k_2$	3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin $10^5 \cdot k_2$
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	11.1	106
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	10.2	106
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	9.5	78
Dioxan	6.8	49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	6.6	44

wie die des Diens. Eine „Unsymmetrie“ der Edukte (Tabelle 13) gibt sich zwar im Anstieg der Absolutgeschwindigkeit, z. B. bei der Reaktion von 1,1-Dicyanethylen mit Anthracen, 9-Methylanthracen und 9,10-Dimethylanthracen, zu erkennen; der Lösungsmitteleinfluß auf die  $k_2$ -Werte ist jedoch in allen Systemen der Tabelle 13 vergleichbar klein.

3. Soweit Untersuchungen vorliegen, scheinen [4 + 2]-Cycloadditionen in der Gasphase vergleichbar rasch abzulaufen wie in unpolaren Lösungsmitteln. Tabelle 17 enthält Werte für die Dimerisation von Cyclopentadien und Butadien [37].

Tabelle 17. Solvenceinfluß auf die Dimerisation von 1,3-Cyclopentadien ( $20^\circ\text{C}$ ) und 1,3-Butadien ( $82^\circ\text{C}$ ) (vgl. auch Tabelle 9) [37].

	1,3-Cyclopentadien $10^7 \cdot k_2$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]	1,3-Butadien $10^9 \cdot k_2$ [ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
Gasphase	5.3	24
Flüssige Phase	4.1–5.0	21

4. Der Lösungsmitteleinfluß ist sowohl bei normalen (Tabelle 6–15) als auch bei inversen Diels-Alder-Reaktionen klein (Tabelle 16).

Eine plausible Deutung der Solvenceinflüsse, insbesondere im Zusammenhang mit den übrigen mechanistischen Kriterien, bietet die gleichzeitige Bindungsschließung im [4 + 2]-Cycloadditionsschritt; dabei treten zwangsläufig Partialadditionen im Übergangszustand auf, die sich in den  $\rho$ -Werten (siehe Abschnitt 5.2), aber auch in den Lösungsmittelleffekten zu erkennen geben. Zwitterionische Zwischenstufen werden jedoch durch die zu geringe Lösungsmittelabhängigkeit der  $k$ -Werte eindeutig ausgeschlossen; bei analogen kinetischen Studien an [2 + 2]-Cycloadditionen, die über zwitterionische Zwischenstufen verlaufen [27, 28], beobachtet man Beschleunigungsfaktoren um einige Zehnerpotenzen, wenn die Polarität des Solvens erhöht wird. Diradikalische Zwischenstufen lassen sich durch die Solvenceinflüsse auf die Reaktionen.

onsgeschwindigkeit allein jedoch nicht zwingend ausschließen. Interessanterweise sind die Lösungsmitteleinflüsse bei Reaktionen von TCNE mit Anthracen und mit Bicyclo-[2.2.1]heptadien (symmetrieerlaubte [2+2+2]-Cycloadditionen mit gleichzeitiger Bindungsschließung) völlig analog<sup>[215]</sup> – ein weiterer Hinweis auf gleiche Reaktionsmechanismen, d. h. eine gleichzeitige Bindungsschließung bei den Diels-Alder-Reaktionen.

Einen interessanten Aspekt bieten thermochemische Untersuchungen von *Haberfield* und *Ray*<sup>[220]</sup> sowie *Konovalov* et al.<sup>[216]</sup>, die in einer Reihe von Systemen, die kinetisch bereits studiert worden waren<sup>[187, 221]</sup>, die Lösungsenthalpien der Edukte und Produkte gemessen haben. Aus diesen Daten und den kinetischen Daten resultieren z. B. die Energiediagramme in Abbildung 12. Demnach können Enthalpie-

differenzen zwischen Grundzustand und Übergangszustand bei Lösungsmittelwechsel je nach System durchaus verschiedene Ursachen haben. So zeigen TCNE und *N*-Aryltriazolindione insbesondere mit aromatischen Solventien starke CT-Wechselwirkungen, welche die Reaktivität dieser Dienophile stärker modifizieren<sup>[216]</sup>. Diese Aspekte müssen bei zukünftigen mechanistischen Diskussionen von Lösungsmitteleinflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit sicherlich stärker beachtet werden. Bei diesen Betrachtungen sind allerdings die Entropieeinflüsse, die sich ebenfalls in den  $k$ -Werten bemerkbar machen können, nicht berücksichtigt; in den untersuchten Beispielen in Abbildung 12 zeigen sich durchaus Unterschiede im  $\Delta S^\ddagger$ -Wert bis zu 6–8 Entropieeinheiten.

#### 5.4. Aktivierungsparameter

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erschließt nach *Arrhenius* die Werte der Aktivierungsenergie  $E_A$  und den Häufigkeitsfaktor  $\log A$  bzw. nach *Eyring* die analogen Größen Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$ . Während die mechanistische Deutung der bei Diels-Alder-Reaktionen prinzipiell relativ kleinen  $E_A$ - bzw.  $\Delta H^\ddagger$ -Werte schwieriger ist, bieten die Größen  $\log A$  und  $\Delta S^\ddagger$  Kriterien für eine mechanistische Diskussion. In Tabelle 18 sind repräsentative Werte der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  für insgesamt 17 Systeme mit näherungsweise 150 Einzelbeispielen aufgelistet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Systeme unterscheiden sich um viele Zehnerpotenzen; als Dienophile wurden Systeme mit CC-Doppel- und -Dreifachbindungen sowie Heteroaromafachbindungen verwendet, und die Diene wurden strukturell gleichfalls sehr weitgehend variiert. Desgleichen finden sich  $\Delta S^\ddagger$ -Werte für Reaktionen in sehr unterschiedlichen Solventien.

Folgende Fakten lassen sich (im Zusammenhang mit früher angegebenen Daten) aus Tabelle 18 ableiten:

1. Die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte sind weitgehend unabhängig von der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit. Änderungen der Re-

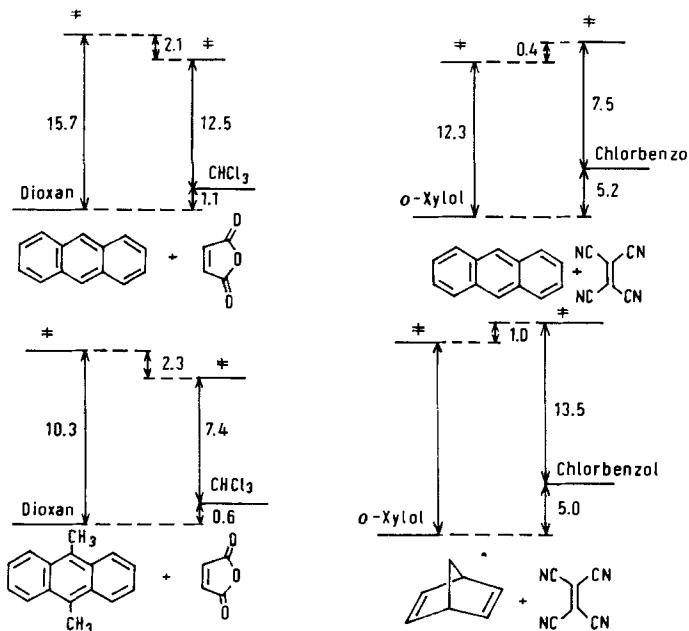


Abb. 12. Relative Enthalpien [kcal/mol] der Edukte und Übergangszustände einzelner Cycloadditionen in verschiedenen Solventien [220].

Tabelle 18. Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  für Diels-Alder-Reaktionen.

Nr.	Dien	Dienophil	Solvans	$\Delta S^\ddagger$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Lit.
1	Cyclopentadien	17 Dienophile Cyclopentadien	Dioxan	-38 bis -29	[7]
2	9,10-Dimethylandanthracen	9 Solventien 16 Dienophile		-38 bis -28	[4]
3	12 subst. Anthracene	Maleinsäureanhydrid	Dioxan	-41 bis -33	[7]
4	7 Diene	Maleinsäureanhydrid	Dioxan	-36 bis -31	[187]
5	8 Diene	Tetracyanethylen	Dioxan	-42 bis -33	[124]
6	Anthracen	Tetracyanethylen	14 Solventien	-42 bis -30	[124]
7	Anthracen, Tetracen	<i>N</i> -Aryl-maleinimid	Toluol	-49 bis -30	[215]
8	6,13-Dichlorpentacen	H <sub>2</sub> C=CH-Aryl	Toluol	-29 bis -22	[224]
9	Pentacen	H <sub>2</sub> C=CH-Aryl	Toluol	-36 bis -33	[211]
10	1,3-Diphenylisobenzofuran	H <sub>2</sub> C=CH-Aryl	Toluol	-33 bis -27	[193]
11	Cyclopentadienon-Derivate	H <sub>2</sub> C=CH-Aryl HC—C-Aryl CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C—C—C-Aryl	Toluol	-35 bis -30	[193]
		m-Chlor- und Methyl-nitrosobenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-39 bis -28	[212–214, 225]
12	2,3-Dimethylbutadien	p-Chlor-nitrosobenzol	Benzol	-33	[202]
13	1- und 2-Phenylbutadien	4-Alkyl- und 4-Aryl- 1,2,4-triazolindione	3 Solventien	-39 bis -31	[198]
14	Anthracen, 1,4-Diphenylbutadien	8 Dienophile	Dioxan, Nitrobenzol	-35 bis -22	[203, 216]
15	3,6-disubst. 1,2,4,5-Tetrazine (R = Alkyl, Aryl, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	4 Dienophile		-35 bis -42	[207, 208]
16	Hexachlorcyclopentadien	H <sub>2</sub> C=CH-Aryl	Dioxan	-40 bis -34	[6]
17	Tetrachlor- und Tetra- brom-o-benzochinon			-38 bis -31	[210]

- aktionsgeschwindigkeit spiegeln sich im Regelfall überwiegend im Energieterm  $E_A$  (oder  $\Delta H^+$ ) wider.
- Die Struktur von Dien und Dienophil beeinflußt die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte nicht wesentlich.
  - Das Lösungsmittel hat nur wenig Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (siehe Abschnitt 5.3) und auf die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte. Die Dimerisation des Cyclopentadiens in der Gasphase und in Lösung zeigt vergleichbare  $\log A$ - sowie  $\Delta S^\ddagger$ -Werte. Die gleiche Aussage ermöglichen die Werte in Tabelle 1, welche für eine größere Zahl von Gasphasenreaktionen die vergleichbaren  $\log A$ -Werte auflistet; bei der Diskussion dieser Werte und dem Vergleich mit denen der Tabelle 18 muß der zum Teil erhebliche Temperaturunterschied berücksichtigt werden.
  - Die Absolutwerte für  $\Delta S^\ddagger$  liegen im Mittel um –40 bis –30 Entropieeinheiten. Dies bedeutet, daß beim Übergang vom Grundzustand zum Übergangszustand eine erhebliche Einschränkung von Freiheitsgraden in Kauf genommen werden muß. Ein hochgeordneter Übergangszustand, wie ihn die gleichzeitige Bindungsschließung bei [4 + 2]-Cycloadditionen fordert, ist mit diesen Daten in Einklang. Zwitterionische Zwischenstufen werden als eine Erklärung durch die meist sehr geringen Lösungsmittel- und Substituenteneinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeschlossen. Eine diradikalische Zwischenstufe für diese Diels-Alder-Reaktionen würde zwar den Substituenten- und Lösungsmittelleffekten noch gerecht, stünde allerdings mit den stereochemischen Befunden zum größten Teil im Widerspruch; die diradikalische Zwischenstufe läßt sich nur dann retten, wenn man in allen Fällen ihre rasche Rückspaltung in die Edukte und einen geschwindigkeitsbestimmenden Ringschluß zum Diels-Alder-Addukt postuliert. Unter dieser Annahme sind auch für eine Zweistufenreaktion mit diradikalischer Zwischenstufe stark negative  $\Delta S^\ddagger$ -Werte zu erwarten.

Leider ist das experimentelle Material bezüglich der  $\Delta S^\ddagger$ -Werte für [2 + 2]-Cycloadditionen nicht so reichhaltig. Bei den [2 + 2]-Cycloadditionen der Ketene an Enolether hängt die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Lösungsmittel ab; stark negative  $\Delta S^\ddagger$ -Werte sind hier zu erwarten und demnach kein Beweis gegen eine gleichzeitige Bindungsschließung bei [4 + 2]-Cycloadditionen. Die in der Gasphase untersuchten Dimerisierungen von Tetrafluorethylen, Chlor-trifluorethylen sowie die gemischte [2 + 2]-Cycloaddition von Tetrafluorethylen an Chlortrifluorethylen zeigen  $\Delta S^\ddagger$ -Werte zwischen –26.5 und –29.2 cal K<sup>–1</sup> mol<sup>–1</sup><sup>[222]</sup>. Ob diese wenigen Beispiele – bei denen die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte im Mittel deutlich weniger negativ als bei [4 + 2]-Cycloadditionen sind – schon als Beweis für unterschiedliche Mechanismen gewertet werden dürfen, sei dahingestellt. Offensichtlich ist der größte Teil von  $\Delta S^\ddagger$  der Schließung einer Bindung (Aufgabe von Translationsfreiheitsgraden) zuzuschreiben, während die Einschränkung der Rotation, wie sie eine Einstufenreaktion im Übergangszustand verlangt, nur einen geringeren Teil ausmacht. So gibt es einen  $\Delta S^\ddagger$ -Bereich, in welchem die

Werte für einstufige [4 + 2]-Cycloadditionen des Diels-Alder-Typs und zweistufige [2 + 2]-Cycloadditionen überlappen. Auf diesen Aspekt wiesen unlängst *Berson et al.* im Zusammenhang mit dem Studium der Cycloaddition von Singulett- und Triplett-Trimethylenmethanidradikalen hin<sup>[223]</sup>. Auf jeden Fall sollte man noch weitere Beispiele für die [2 + 2]-Cycloaddition hinsichtlich der  $\Delta S^\ddagger$ -Werte untersuchen; in diese Studien sollten auch [4 + 2]-Cycloadditionen eingeschlossen werden, welche nachweislich stereospezifisch ablaufen.

### 5.5. Druckabhängigkeit der Cycloaddition: Aktivierungsvolumina<sup>[41]</sup>

In den vergangenen zehn bis fünfzehn Jahren hat die in der Industrie gängige Hochdrucktechnik auch stärkeren Zugang zu organisch-chemischen Laboratorien gefunden. Reaktionen, deren Ablauf mit einer Volumenabnahme verbunden ist (z. B. Cycloadditionen als Beispiele bimolekularer Reaktionen), profitieren von einer Druckerhöhung, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit ( $k$ -Wert) steigt. Nach der Theorie von *Eyring* läßt sich aus der Druckabhängigkeit des  $k$ -Wertes bei konstanter Temperatur der Aktivierungsparameter  $\Delta V^\ddagger$  (Volumendifferenz zwischen Übergangszustand und Grundzustand) ermitteln:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial \ln p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$$

Die Absolutwerte von  $\Delta V^\ddagger$  und deren Vorzeichen sowie ein Vergleich mit den Werten  $\Delta V$  der Volumenabnahme der Gesamtreaktion erlauben wichtige mechanistische Rückschlüsse; ein unterschiedliches Ausmaß an Bindungsschließung, spezifische Solvenseinflüsse und andere Faktoren spiegeln sich z. B. in  $\Delta V^\ddagger$  wider. Für die Schließung einer Bindung ist, sofern im nichtpolaren Lösungsmittel keine Elektrostriktionseffekte zu berücksichtigen sind, für  $\Delta V^\ddagger \approx 10-15$  [cm<sup>3</sup>/mol] anzusetzen.

Frühere Messungen aus dem Arbeitskreis von *Walling*<sup>[226]</sup> schienen zwingend einen Zweistufen-Mechanismus für [4 + 2]-Cycloadditionen zu fordern:  $\Delta V^\ddagger$  fand man nur etwa als halb so groß wie die gesamte Volumenabnahme  $\Delta V$  (Tabelle 19). Diese Werte erwiesen sich jedoch als revisionsbedürftig<sup>[227, 228]</sup>. Die Verbesserung der apparativen Technik gibt heute  $\Delta V^\ddagger$ -Werten eine Vertrauenswürdigkeit von  $\pm 1$  [cm<sup>3</sup>/mol] und machte diese Aktivierungsparameter zu einem aussagekräftigen mechanistischen Kriterium.

Tabelle 20 bietet eine Auswahl von  $\Delta V^\ddagger$ - und  $\Delta V$ -Werten für einige Systeme mit zum Teil sehr unterschiedlicher Reaktivität; Solvenseffekte wurden in einer Reihe von Fällen untersucht. Mehrere Charakteristika lassen sich aus den  $\Delta V^\ddagger$ -Werten ableSEN:

- Die  $\Delta V^\ddagger$ -Werte sind generell für [4 + 2]-Cycloadditionen sehr groß und überschreiten die für die Schließung einer Bindung im unpolaren Lösungsmittel zu erwartende Größenordnung.

Tabelle 19. Ältere  $\Delta V^\ddagger$ -Werte für Diels-Alder-Reaktionen.

Nr.	Reaktion	$\Delta V^\ddagger$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\Delta V$ [cm <sup>3</sup> /mol]	Lit.
1	Isopren-Dimerisation	–24.3	–45.5	[226a]
2	Cyclopentadien-Dimerisation	–22.3	–32.2	[226a]
3	2,3-Dimethylbutadien + Acrylsäurebutylester	–22.6	–42.2	[226b]

Tabelle 20. Neue  $\Delta V^+$ - und  $\Delta V$ -Werte für Diels-Alder-Reaktionen.

Nr.	Reaktion	Solvans	T [°C]	$\Delta V^+$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\Delta V$ [cm <sup>3</sup> /mol]	Lit.
1	Maleinsäureanhydrid + 1,3-Pentadien	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	-44.7	-33.3	[229]
2	Maleinsäureanhydrid + 2-Methylbutadien	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	35	-32.5	-30.7	[230]
		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	-37.0	-35.5	
		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	35	-37.4	-36.8	
		CH <sub>3</sub> CN	35	-37.5	-34.5	
		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	35	-38.0	-38.3	
		i-Pr <sub>2</sub> O	35	-38.5	-35.9	
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	35	-39.0	-35.9	
3	Maleinsäureanhydrid + 2-Chlorbutadien	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	-39.3		
		CH <sub>3</sub> CN	65	-41.6	-36.9	[229]
4	Maleinsäureanhydrid + 1-Methoxybutadien	CH <sub>3</sub> CN	35	-32.0	-32.4	[231]
		CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	35	-43.0	-28.2	
		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	-43.7	-30.4	
		n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	35	-45.4	-35.5	
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	35	-53.6	-32.2	
5	Maleinsäureanhydrid + 1,3-Cyclohexadien	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35	-39.6	-30.3	[232]
6	Acrylsäurenitril + 2-Methylbutadien	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	21	-33.1	-37.0	[233]
7	Acrylsäuremethylester + 2-Methylbutadien	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	21	-30.8	-36.9	[233]
8	Methylvinylketon + 2-Methylbutadien	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	21	-36.9	-37.1	[233]
9	Acetylendicarbonsäuredimethylester + Cyclopentadien	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Et	10	-30.2	-33.9	[232]

- In einigen Fällen (Nr. 1–4) bei Verwendung von Maleinsäureanhydrid als Dienophil übersteigt  $\Delta V^+$  den Wert für  $\Delta V$  zum Teil beträchtlich. Daraus kann man schließen, daß der Übergangszustand weniger Volumen beansprucht als die Reaktionsprodukte. In der Literatur wird dieser Effekt auf die besonders bei Maleinsäureanhydrid häufig beobachtete strenge *endo*-Orientierung zurückgeführt, wie sie im Übergangszustand einer einstufigen [4+2]-Cycloaddition postuliert wird<sup>[3]</sup>. Normalerweise ist  $\Delta V^+$  nur wenig größer oder wenig kleiner als  $\Delta V$  (Nr. 6–9).
- Lösungsmitteleinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit von [4+2]-Cycloadditionen sind im Normalfall klein verglichen mit entsprechenden Einflüssen auf [2+2]-Cycloadditionen mit zwitterionischer Zwischenstufe<sup>[27, 28]</sup> (siehe Abschnitt 5.3); auch im System Nr. 2 reagiert  $\Delta V^+$  nur unwesentlich auf eine Lösungsmittelvariation. Größer dagegen ist  $\Delta\Delta V^+$  für das stärker polare System Nr. 4 mit deutlich erkennbaren Elektrostriktionseffekten. Hier hat man einen stärker polaren Übergangszustand zu erwarten; bei der analogen Umsetzung mit 2-Methoxybutadien ist der Elektrostriktionseffekt mit  $\Delta\Delta V^+=6\text{--}7$  wesentlich kleiner.
- Für die AlCl<sub>3</sub>-katalysierte Reaktion von Acrylsäurebutylester mit 2,3-Dimethylbutadien findet man  $\Delta V^+=-26$  und  $\Delta V=-29$  [cm<sup>3</sup>/mol] (unkatalysierte Reaktion:  $\Delta V^+=-28$ ,  $\Delta V=-32$  [cm<sup>3</sup>/mol])<sup>[234]</sup>. Die  $\Delta V^+$ -Werte für katalysierte und unkatalysierte Reaktion unterscheiden sich also nur unwesentlich.

Welche mechanistischen Konsequenzen kann man ziehen? Bei den [4+2]-Cycloadditionen liegt offensichtlich ein hochgeordneter, hinsichtlich des Raumbedarfs den Produkten sehr ähnlicher Übergangszustand vor. Dies ist in Einklang mit einer *gleichzeitigen* Schließung *beider* Bindungen im Übergangszustand. Will man das Konzept einer zweistufigen Bindungsschließung für die Beispiele der Tabelle 20 retten, so ist dies nur möglich, wenn man annimmt, daß der

zweite Schritt in allen Fällen geschwindigkeitsbestimmend ist; nur dann hat man  $\Delta V^+$ -Werte der gefundenen Größenordnung zu erwarten. Daß eine solche Annahme sich schlecht mit den sehr geringen Lösungsmitteleinflüssen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Ergebnissen stereochimischer Untersuchungen vereinbaren läßt, sei an dieser Stelle noch einmal vermerkt.

Stewart<sup>[235]</sup> studierte die Druckabhängigkeit der Dimerisation von 2-Chlorbutadien zu Produkten der formalen [2+2]-, [4+2]- und [4+4]-Cycloaddition. Die Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses führte ihn zum Schluß, daß in diesem Fall zwei Mechanismen miteinander konkurrieren: die zweistufige, vermutlich über eine diradikalische Zwischenstufe verlaufende [2+2]-Reaktion ( $\Delta V^+\approx-22$  [cm<sup>3</sup>/mol]) und die einstufige [4+2]-Cycloaddition zu Cyclohexen-Derivaten ( $\Delta V^+=-29$  bis  $-31$  [cm<sup>3</sup>/mol]). Bei [2+2]-Cycloadditionen über zwitterionische Zwischenstufen<sup>[27, 28]</sup> findet man gleichfalls sehr stark negative  $\Delta V^+$ -Werte um  $-30$  bis  $-40$  [cm<sup>3</sup>/mol]; dies läßt sich jedoch hier durch die starke Elektrostriktion im Übergangszustand erklären, die sich auch in einer starken Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen gibt<sup>[236]</sup>.

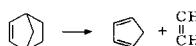
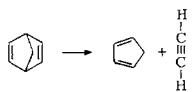
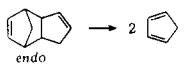
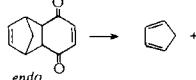
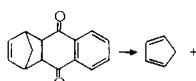
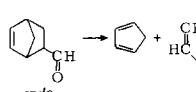
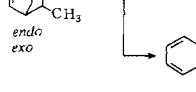
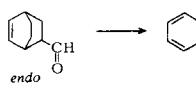
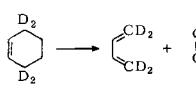
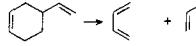
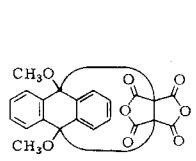
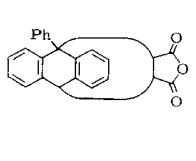
## 6. Retro-Diels-Alder-Reaktionen

Im [4+2]-Cycloadditions-Schritt werden zwei  $\pi$ - in zwei  $\sigma$ -Bindungen umgewandelt; die mittleren Bindungsenthalpien lassen für Diels-Alder-Reaktionen stark exotherme Umsetzungen in der Größenordnung von  $\Delta H=30\text{--}40$  kcal/mol erwarten. Thermochemische Messungen<sup>[237–240]</sup> bestätigen dies; die  $\Delta H$ -Werte werden in Abhängigkeit von der Struktur der Edukte und Produkte für die Umsetzungen mit TCNE und MSA zwischen 15–40 kcal/mol gefunden. Für eine Cycloreversion hat man somit relativ hohe  $\Delta H^+$ -Werte – gleichbedeutend mit hohen Reaktionstemperaturen – zu erwarten.

Retro-Diels-Alder-Reaktionen wurden bisher überwiegend unter präparativen Aspekten zur Synthese neuer oder auf konventionellen Wegen nur schwer zugänglicher Verbindungen angewendet<sup>[35]</sup>. Mechanistische Studien sind dagegen wesentlich seltener unternommen worden. Das Kriterium der Stereospezifität kann bei Retro-Diels-Alder-Reaktio-

nen nur sehr eingeschränkt angewendet werden, da entweder die Diels-Alder-Addukte selbst oder die bei der Cycloreversion entstehenden *cis,trans*-isomeren Dienophile unter den drastischen Reaktionsbedingungen isomerisieren können. Auf die nach Literaturangaben<sup>[113]</sup> partiell stereospezifische Rückspaltung der Addukte aus 1,3-Cyclohexadien und

Tabelle 21. Werte der Aktivierungsentropie  $\Delta S^+$  [cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>] für Retro-Diels-Alder-Reaktionen.

Nr.	System	Bedingungen	$\Delta S^+$	Lit.
<i>Cyclopentadien-Addukte</i>				
1		Gasphase, 257–297 °C	+ 3.7	[97]
2		Gasphase, 311–357 °C	+ 5.7	[96]
3		Paraffin, 145–175 °C Gasphase, 152–211 °C	– 2 – 2	[241] [242]
4		Benzol, 55–79 °C	– 3	[241]
5		Benzol, 49–79 °C	– 3.5	[243]
6		Gasphase, 192–242 °C	– 5	[87]
<i>Cyclohexadien-Addukte</i>				
7		Gasphase, 335–406 °C	+ 3.1 [a] + 2.4 [a]	[95]
8			+ 5.4 [b] + 7.0 [b]	[95]
9		Gasphase, 213–298 °C	– 2.1	[93]
<i>Butadien-Addukte</i>				
10		Gasphase, 477–525 °C	+ 5.9	[244–246]
11		Gasphase, 630–780 °C	+ 7	[244]
<i>Anthracen-Addukte</i>				
12		Dioxan, 30–50 °C	+ 11	[247]
13		<i>o</i> -Dichlorbenzol, 132–175 °C	+ 5.1	[248]

[a] *endo*-Edukt; oberer Wert: Produkte 1,3-Cyclohexadien + Propen; unterer Wert: Produkte 5-Methyl-1,3-cyclohexadien + Ethylen. [b] *exo*-Edukt; oberer Wert: Produkte 1,3-Cyclohexadien + Propen; unterer Wert 5-Methyl-1,3-cyclohexadien + Ethylen.

*cis*- sowie *trans*-2-Buten wurde bereits in Abschnitt 3 hingewiesen. Die bei Retro-Diels-Alder-Reaktionen untersuchten Isotopeneffekte sollen hier nicht berücksichtigt werden, da seit den letzten Literaturzusammenfassungen<sup>[3, 4, 36]</sup> keine neuen mechanistischen Aussagen mehr publiziert wurden.

Die Literatur enthält mehrere kinetische Studien zu [4 + 2]-Cycloreversionen. Eine Auswahl davon, insbesondere unter dem Aspekt der Größe des  $\Delta S^\ddagger$ -Wertes, bietet Tabelle 21. Bei allen Cycloreversionen in der Gasphase wurde sichergestellt, daß sie als homogene Gasreaktionen ablaufen.

Die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte von Tabelle 21 sind recht uniform und lassen einige mechanistische Schlüsse zu:

1. Die Größe von  $\Delta S^\ddagger$  wird nicht systematisch dadurch beeinflußt, ob man die Reaktion in Lösung oder in der Gasphase durchführt. Auch hier zeigt sich wie schon beim Studium der Cycloaddition (siehe Abschnitt 5.3), daß die geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustände etwa ebenso polar wie der Grundzustand sind und höchstens geringe Partialladungen auftreten.
2. Die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte überstreichen im Regelfall einen Bereich von etwa -5 bis +6 Entropieeinheiten. Daraus kann man schließen, daß es im Übergangszustand noch zu keiner wesentlichen Veränderung der Rotations- oder Schwingungsfreiheitsgrade kommt. Aus „Entropiesicht“ ist der Übergangszustand der Cycloreversion produktähnlich, wie man es für eine gleichzeitige Bindungsschließung im Additionsschritt oder Bindungslösung im Reversionschritt zu erwarten hat; für den Übergangszustand wird in der Literatur eine Sandwichstruktur diskutiert.
3. Bemerkenswert sind die fast durchweg negativen  $\Delta S^\ddagger$ -Werte für solche Cyclopentadien-Addukte (Nr. 3-6), für die eine relativ strenge *endo*-Addition gefunden wird. Der analoge Gang bei den  $\Delta V^\ddagger$ -Werten (Abschnitt 5.5) erhöht die Glaubwürdigkeit dieser Interpretation; auch dort fand man für diese Fälle besonders stark negative  $\Delta V^\ddagger$ -Werte, die sogar zum Teil die Gesamtvolumenabnahme  $\Delta V$  der Reaktion überstiegen.

Reichen die vorliegenden mechanistischen Kriterien für eine Entscheidung zwischen Einstufen- und Zweistufenreaktion aus? Hat man für eine zweistufige Rückspaltung über ein 1,6-Diradikal stärker positive  $\Delta S^\ddagger$ -Werte zu erwarten? Die Literatur ermöglicht hier noch keine eindeutigen Entscheidungen. Das kinetisch gut untersuchte System der Cycloreversion von *cis*- und *trans*-1,2-Dimethylcyclobutan (54) bzw. (53)<sup>[118]</sup>, die über eine diradikalische Zwischenstufe zerfallen, bietet ein Beispiel (siehe auch Schema 10); die von den Autoren ermittelten  $\Delta S^\ddagger$ -Werte (Meßbereich zwischen 390–430 °C) für die in Schema 10 mit ① und ② gekennzeichneten [2 + 2]-Cycloreversionen betragen durchweg zwischen 8.5 und 9.1 Entropieeinheiten. Sie liegen somit an der oberen Grenze der Daten in Tabelle 21 und übersteigen den Mittelwert nur knapp; mit aller Vorsicht seien sie als Argument für eine gleichzeitige Bindungsbildung bei den [4 + 2]-Cycloadditionen gewertet. Wie für den Cycloadditionschritt (siehe Abschnitt 5.4) gibt es offensichtlich einen  $\Delta S^\ddagger$ -Bereich, in dem die Werte für [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloreversion überlappen.

Interessante mechanistische Rückschlüsse erlauben die kinetischen und thermochemischen Daten von Grimme et al.<sup>[249]</sup> für eine Reihe von [2 + 2]-, [4 + 2]- und [4 + 4]-Cycloaddukten aus Benzol und Cyclopentadien (siehe Abb. 13). Die Edukte (98)-(100), bei denen eine symmetrieerlaubte gleichzeitige Bindungslösung stattfindet, passieren Übergangszustände, welche energetisch maximal 36 kcal/mol über den Reaktionsprodukten Benzol und Cyclopentadien liegen; die Übergangszustände für die Rückspaltung der [2 + 2]- bzw. [4 + 4]-Cycloaddukte (101)-(103), die über eine intermediaire diradikalische Zwischenstufe zerfallen sollten, liegen dagegen noch um mehr als 15 kcal/mol höher. Für die von Grimme studierten [4 + 2]-Cycloreversionen scheint somit eine gleichzeitige Bindungslösung die einfachste Deutung. Diese Schlußfolgerung darf aber nicht kritiklos auf alle Retro-Diels-Alder-Reaktionen übertragen werden. Wie bereits in Abschnitt 4 ausgeführt, muß man erwarten, daß

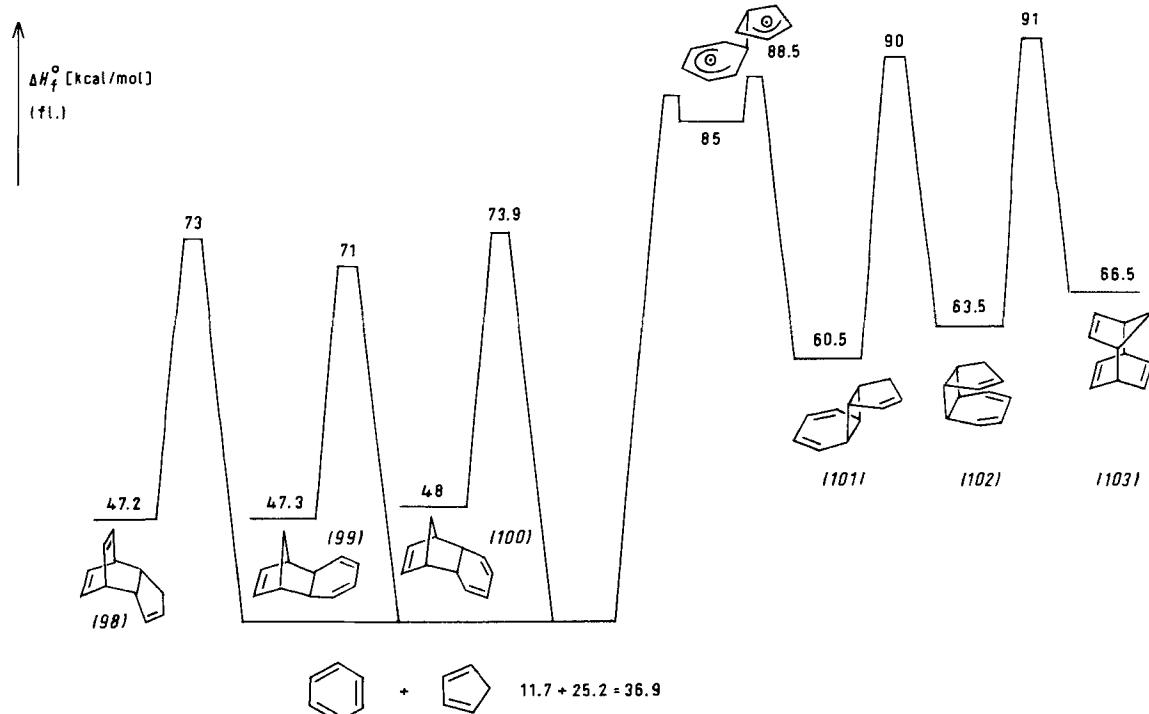
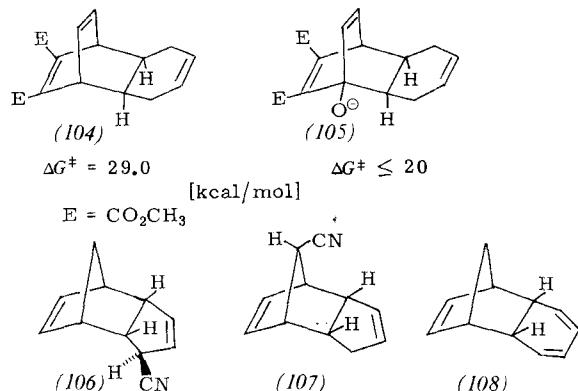


Abb. 13. Energiediagramm der Cycloreversion von Benzol-Cyclopentadien-Addukten (98)-(103).

Systemen mit großem HOMO-LUMO-Abstand unter besonderen Bedingungen die Zweistufenreaktion über eine diradikalische Zwischenstufe konkurrenzfähig wird; für diese Fälle muß man aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auch für die Cycloreversion einen Zweistufenmechanismus annehmen.

Einen interessanten Beschleunigungseffekt bei Cycloreversionen fanden unlängst Grimme et al.<sup>[250]</sup> beim Zerfall anionischer Diels-Alder-Addukte. So wird z. B.  $\Delta G^\ddagger$  für die Cycloreversion beim Übergang von (104) nach (105) um etwa 9 kcal/mol gesenkt. Auch (106) und (107) werden in Gegenwart von Basen (Bildung der Anionen) wesentlich rascher als (108) gespalten.



In beiden Fällen profitiert der Übergangszustand von der Stabilität der Produkte (Phenolat-Ion bzw. Cyclopentadienid-Ion). Auch diese Befunde sind mit einer gleichzeitigen Bindungslösung im Cycloreversionsschritt in Einklang.

## 7. Schlußbetrachtung und Ausblick

Es ist durchaus berechtigt, abschließend zu fragen, ob ein Reaktionstyp wie die Diels-Alder-Reaktion, die bereits vor mehr als 50 Jahren entdeckt wurde, noch von allgemeinem Interesse ist. Die jährlich publizierten Originalarbeiten – es sind regelmäßig mehrere Hundert – geben eine positive Antwort. Das präparative Potential dieser [4+2]-Cycloadditionen ist noch lange nicht ausgeschöpft. Die fast unbeschränkte Variationsmöglichkeit der Dien- und Dienophilkomponenten macht die Diels-Alder-Reaktionen auch heute in vielen Fällen zum einfachsten Zugangsweg zu Cyclohexen- und 1,4-Cyclohexadien-Derivaten; die Möglichkeit der Verwendung von cyclischen Verbindungen, von Heterodienen und Heterodienophilen erschließt in Eintopsynthesen monocyclische, bicyclische und polycyclische Carbocyclen und Heterocyclen. Der hohe präparative Wert der [4+2]-Cycloadditionen beruht nicht zuletzt – neben den meist hohen Ausbeuten – auf dem stereospezifischen und meist auch regiospezifischen Ablauf; die Katalyse durch Lewis-Säuren verstärkt Stereo- und Regiospezifität, so daß vielfach ein einziges Reaktionsprodukt weit überwiegt. Einen neuen Impuls gab die systematische Bearbeitung intramolekularer Diels-Alder-Reaktionen<sup>[40, 251]</sup>.

Die präparative Erschließung einer Reaktion gelingt dann optimal, wenn ihr Mechanismus auch im Detail bekannt ist. Dieser Beitrag hat gezeigt, daß gerade auf mechanistischem Gebiet in den letzten zehn bis fünfzehn Jahren erhebliche Fortschritte gemacht worden sind. Insbesondere das FMO-Modell gibt auch dem präparativ arbeitenden Chemiker eine

anschauliche und relativ einfache Möglichkeit, sein Edukt unter dem Aspekt der optimalen Reaktivität und Regiospezifität auszuwählen. Das HOMO-LUMO-Modell wird hier in zunehmendem Maß bei Kenntnis der Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale oder der Redoxpotentiale halbquantitative Abschätzungen für Reaktivitätssequenzen erlauben. Nicht zuletzt erscheint es uns wichtig, diejenigen Faktoren eindeutig definieren zu können, von denen es abhängt, ob eine [4+2]-Cycloaddition orbitalsymmetrieerlaubt als Einstufenreaktion oder zweistufig über eine Zwischenstufe abläuft.

*Ein herzlicher Dank gebührt allen unseren Mitarbeitern, die im einzelnen im Text zitiert wurden, für ihr Interesse und ihr Engagement. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und viele Firmen haben uns stets mit Sach- und Chemikalienspenden großzügig unterstützt; auch hierfür sei gedankt.*

Eingegangen am 30. Juli 1980 [A 336]

- [1] O. Diels, K. Alder, Justus Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).
- [2] Zur Definition von Cycloadditionen siehe R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 321 (1968).
- [3] Den Literaturzugang bis 1967 findet man bei J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966); 79, 76 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 211 (1966); 6, 16 (1967).
- [4] A. Wassermann: Diels-Alder-Reactions. Elsevier, New York 1965.
- [5] G. B. Kistiakowsky, W. W. Ransom, J. Chem. Phys. 7, 725 (1939) und frühere Arbeiten.
- [6] J. Sauer, H. Wiest, Angew. Chem. 74, 353 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 269 (1962).
- [7] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).
- [8] J. Sauer, D. Lang, H. Wiest, Chem. Ber. 97, 3208 (1964).
- [9] P. Yates, P. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 82, 4436 (1960).
- [10] R. B. Woodward, R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970; Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [11] R. Hoffmann, R. B. Woodward, Acc. Chem. Res. 1, 17 (1968).
- [12] Orbital Symmetry Papers, ACS Reprint Collections 1974.
- [13] A. P. Marchand, R. E. Lehr: Pericyclic Reactions. Vol. I und II. Academic Press, New York 1977.
- [14] Ab-initio-Berechnungen für verschiedene Cycloadditionen siehe [14–18]; L. A. Burke, G. Leroy, M. Sana, Theor. Chim. Acta 40, 313 (1975); L. A. Burke, G. Leroy, ibid. 44, 219 (1977).
- [15] D. Poppinger, J. Am. Chem. Soc. 97, 7486 (1975).
- [16] R. F. Townshend, G. Ramunni, G. Segal, W. J. Hehre, L. Salem, J. Am. Chem. Soc. 98, 2190 (1976).
- [17] P. Caramella, K. N. Houk, L. N. Domelsmith, J. Am. Chem. Soc. 99, 4511 (1977).
- [18] A. Komornicki, J. D. Goddard, H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 102, 1763 (1980).
- [19] Literaturzusammenfassung: M. J. S. Dewar, S. Olivella, H. S. Rzepa, J. Am. Chem. Soc. 100, 5650 (1978).
- [20] K. Fukui, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 1 (1970); Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971).
- [21] W. C. Herndon, Chem. Rev. 72, 157 (1972).
- [22] K. N. Houk, Acc. Chem. Res. 8, 361 (1975).
- [23] R. Sustmann, Pure Appl. Chem. 40, 569 (1974).
- [24] K. Fukui: Theory of Orientation and Stereoselection, in: Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry. Vol. 2. Springer, Berlin 1975.
- [25] N. D. Epitiotis: Theory of Organic Reactions, in: Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry. Vol. 5. Springer, Berlin 1978.
- [26] N. T. Anh, E. Canadell, O. Eisenstein, Tetrahedron 34, 2283 (1978).
- [27] R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977).
- [28] R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 199 (1977).
- [29] Alternative mechanistische Diskussion für [3+2]-Cycloadditionen siehe [29–33]; R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 (1976).
- [30] R. Huisgen, J. Org. Chem. 33, 2291 (1968).
- [31] R. A. Firestone, Tetrahedron 33, 3009 (1977).
- [32] R. A. Firestone, J. Org. Chem. 37, 2181 (1972).
- [33] R. A. Firestone, J. Org. Chem. 33, 2285 (1968).
- [34] J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967.
- [35] Retro-Diels-Alder-Reaktionen: H. Kwart, K. King, Chem. Rev. 68, 415 (1968); J. L. Ripoll, A. Rouessac, F. Rouessac, Tetrahedron 34, 19 (1978).
- [36] H. Wollweber: Diels-Alder-Reaktion. Thieme, Stuttgart 1972.
- [37] P. Beltrame, Addition of Unsaturated Compounds to Each Other, in Comprehensive Chemical Kinetics 9, 87 (1973).
- [38] C. K. Bradsher, Cationic Polar Cycloaddition, in Adv. Heterocycl. Chem. 16, 289 (1974).

- [39] G. Desimoni, G. Tacconi, *Chem. Rev.* **75**, 651 (1975).
- [40] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89**, 10 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 10 (1977).
- [41] Druckabhängigkeit: T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* **78**, 407 (1978); J. R. McCabe, C. A. Eckert, *Acc. Chem. Res.* **7**, 251 (1974); vgl. G. Jenner, *Angew. Chem.* **87**, 186 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 137 (1975); W. J. le Noble, H. Kelm, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [42] S. M. Weinreb, J. I. Levin, *Heterocycles* **12**, 949 (1979).
- [43] Siehe z. B. T. H. Lowry, K. E. Schueller-Richardson: *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. Harper & Row, New York 1976.
- [44] M. V. Basilevsky, A. G. Shamov, V. A. Tikhomirov, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1369 (1977).
- [45] K. Jug, H.-W. Krüger, *Theor. Chim. Acta* **52**, 19 (1979).
- [46] M. J. S. Dewar, A. C. Griffin, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6225 (1974).
- [47] O. Kikuchi, *Tetrahedron* **27**, 2791 (1971).
- [48] Kritische Würdigung verschiedener theoretischer Verfahren siehe: W. Kutzelnigg, *Pure Appl. Chem.* **49**, 981 (1977).
- [49] A. Oliva, J. I. Fernandez-Alonso, J. Bertran, *Tetrahedron* **34**, 2029 (1978).
- [50] K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).
- [51] N. T. Anh: *Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [52] R. E. Lehr, A. P. Marchand: *Orbital Symmetry*. Academic Press, New York 1972.
- [53] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **83**, 859 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 761 (1971).
- [54] H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **4**, 272 (1971); siehe auch H. E. Zimmerman in [13], Vol. I.
- [55] K. N. Houk in [13], Vol. II.
- [56] I. Fleming: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, New York 1976; siehe auch K. L. Mok, M. J. Nye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 1810.
- [57] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717.
- [58] M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty: *The PMO-Theory of Organic Chemistry*. Plenum Press, New York 1975.
- [59] W. L. Jorgensen, L. Salem: *Orbitale organischer Moleküle*. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [60] R. F. Hudson, *Angew. Chem.* **85**, 63 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 36 (1973).
- [61] K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4092 (1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Lushus, *ibid.* **95**, 7301 (1973).
- [62] J. Feuer, W. C. Herndon, L. H. Hall, *Tetrahedron* **24**, 2575 (1968).
- [63] O. Eisenstein, J. M. Lefour, N. T. Anh, *Chem. Commun.* **1971**, 969; O. Eisenstein, J. M. Lefour, N. T. Anh, R. F. Hudson, *Tetrahedron* **33**, 523 (1977).
- [64] G. Klopman, R. F. Hudson, *Theor. Chim. Acta* **8**, 165 (1967); G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- [65] R. Sustmann, G. Binsch, *Mol. Phys.* **20**, 1, 9 (1970).
- [66] R. Sustmann, A. Ansmann, F. Vahrenholz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8099 (1972).
- [67] V. Bachler, F. Mark, *Theor. Chim. Acta* **43**, 121 (1976).
- [68] V. Bachler, F. Mark, *Tetrahedron* **33**, 2857 (1977).
- [69] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 543 (1968).
- [70] L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 553 (1968).
- [71] E. A. Halevi, *Angew. Chem.* **88**, 664 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 593 (1976).
- [72] H. Fujimoto, S. Inagaki, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2670 (1976).
- [73] H. Fujimoto, T. Sugiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 15 (1977).
- [74] W. Th. A. M. van der Lugt, L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6042 (1969).
- [75] J. Michl, *Top. Curr. Chem.* **46**, 1 (1974).
- [76] N. D. Epitiotis, *Angew. Chem.* **86**, 825 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 751 (1974).
- [77] N. D. Epitiotis, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1, 9 (1978).
- [78] K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **41**, 1989 (1968).
- [79] T. Minato, S. Yamabe, S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **47**, 1619 (1974).
- [80] R. Sustmann, F. Vahrenholz, *Theor. Chim. Acta* **29**, 305 (1973).
- [81] R. Sustmann, E. Wenning, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 877.
- [82] H. Metiu, J. Ross, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **91**, 363 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 377 (1979).
- [83] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*. 2. Aufl. Wiley, New York 1978.
- [84] D. Rowley, H. Steiner, *Disc. Faraday Soc.* **10**, 198 (1951).
- [85] W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3863 (1932).
- [86] G. Huybrechts, L. Luyckx, Th. Vandenoever, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 283 (1977).
- [87] G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 123 (1936).
- [88] W. E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 4109 (1933).
- [89] J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears, *J. Chem. Phys.* **5**, 682 (1937).
- [90] G. A. Benford, A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* **1939**, 362.
- [91] G. R. Schultz, Oel, Kohle, Erdöl, Teer **14**, 113 (1938).
- [92] G. R. De Mare, G. Huybrechts, M. Toth, P. Goldfinger, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1397 (1971).
- [93] G. Huybrechts, G. Paternoster, P. Baetens, *Int. J. Chem. Kinet.* **8**, 641 (1976).
- [94] G. Debande, G. Huybrechts, *Int. J. Chem. Kinet.* **6**, 545 (1974).
- [95] G. Huybrechts, G. Ngoy, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 775 (1975).
- [96] R. Walsh, J. M. Wells, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 319 (1975).
- [97] R. Walsh, J. M. Wells, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1976**, 52.
- [98] H. M. Frey, R. Pottinger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 1827 (1978).
- [99] W. v. E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann, R. L. Kaye, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3833 (1972).
- [100] L. M. Stephenson, R. V. Gemmer, S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5909 (1975).
- [101] J. A. Berson, R. Malherbe, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5910 (1975).
- [102] W. J. le Noble, A. R. Miller, S. D. Hamann, *J. Org. Chem.* **42**, 338 (1977).
- [103] J. E. Critchlow, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **68**, 1774 (1972).
- [104] J. J. Gajewski, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4393 (1979).
- [105] R. Sustmann, D. Brandes, *Chem. Ber.* **109**, 354 (1976); R. Sustmann, H. Trill, D. Brandes, *ibid.* **110**, 245 (1977); R. Sustmann, H. Trill, F. Vahrenholz, D. Brandes, *ibid.* **110**, 255 (1977).
- [106] a) J. M. Bollinger, J. M. Brinich, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4025 (1970); b) G. A. Olah, J. M. Bollinger, *ibid.* **90**, 6085 (1968); c) P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders, J. C. Rosenfeld, *ibid.* **91**, 5174 (1969); d) N. C. Deno, R. C. Haddon, E. N. Nowak, *ibid.* **92**, 6691 (1970).
- [107] T. B. Thompson, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5459 (1979); siehe auch S. W. Staley in [13], Vol. II. Auch die unkatalysierten sowie die durch AlCl<sub>3</sub> katalysierten [4+2]-Cycloadditionen von Malein- und Fumarsäuredimethylester an Cyclopentadien verlaufen innerhalb der Fehlergrenze der GC-Analyse (99.99%) stereospezifisch: B. Prantl, J. Sauer, unveröffentlicht.
- [108] J. B. Lambert, J. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1457.
- [109] P. D. Bartlett, J. J.-B. Mallet, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 143 (1976).
- [110] V. Mark, *J. Org. Chem.* **39**, 3179, 3181 (1974).
- [111] K. Seguchi, A. Sera, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 3558 (1976).
- [112] J. B. Lambert, C. D. McLaughlin, V. Mark, *Tetrahedron* **32**, 2075 (1976).
- [113] G. Huybrechts, B. van Mele, *Int. J. Chem. Kinet.* **10**, 1183 (1978).
- [114] A. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4020 (1972).
- [115] J. A. Berson, P. B. Dervan, R. Malherbe, J. A. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5937 (1976); J. A. Berson, R. Malherbe, *ibid.* **97**, 5910 (1975).
- [116] J. Mulzer, Universität München, persönliche Mitteilung; Habilitationsarbeit, Universität München 1979.
- [117] Das komplette Energieprofil wurde durch kinetische Messungen erschlossen: M. W. Lee, W. C. Herndon, *J. Org. Chem.* **43**, 518 (1978).
- [118] H. R. Gerberich, W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3935, 4884 (1961).
- [119] G. Scacchi, R. Richard, M. H. Back, *Int. J. Chem. Kinet.* **9**, 513 (1977); G. Scacchi, M. H. Back, *ibid.* **9**, 525 (1977).
- [120] P. B. Dervan, T. Uyehara, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1262 (1976); relative Geschwindigkeiten von Rotation, Spaltung und Ringschluß für das 1,4-Diradikal Dideuteriotetramethylen: P. B. Dervan, D. S. Santilli, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3863 (1980).
- [121] P. D. Bartlett, *Q. Rev. Chem. Soc.* **24**, 473 (1970).
- [122] L. K. Montgomery, K. Schueller, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 622 (1964).
- [123] P. D. Bartlett, L. K. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 628 (1964).
- [124] C. Rücke, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem. Ber.* **113**, 1663 (1980).
- [125] P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich, A. S. Wingrove, J. S. Swenton, L. K. Montgomery, B. D. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2049 (1968); zur Temperaturabhängigkeit bei Verwendung von Butadien: J. S. Swenton, P. D. Bartlett, *ibid.* **90**, 2056 (1968).
- [126] R. Wheland, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3822 (1970).
- [127] D. Craig, J. J. Shipman, R. B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2885 (1961).
- [128] R. Huisgen, R. Schug, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7819 (1976).
- [129] K. Kataoka, N. Shimizu, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 711 (1980).
- [130] R. Huisgen, J. P. Ortega, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3975.
- [131] J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.* **61**, 537 (1961).
- [132] Yu. A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **31**, 267 (1962).
- [133] N. D. Epitiotis, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5624 (1973).
- [134] I. Fleming, J. P. Michael, L. E. Overman, G. F. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1313.
- [135] C. Minot, N. T. Anh, *Tetrahedron* **33**, 533 (1977).
- [136] R. B. Woodward, T. J. Katz, *Tetrahedron* **5**, 70 (1959).
- [137] R. Häussinger, G. Kresze, *Tetrahedron* **34**, 689 (1978); G. Kresze, A. Mavromatis, *ibid.* **34**, 697 (1978); siehe auch G. Kresze, J. Firl, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 245 (1969).
- [138] Z. Stojanac, R. A. Dickinson, N. Stojanac, R. J. Woznow, Z. Valenta, *Can. J. Chem.* **53**, 616 (1975); B. M. Trost, J. Ippen, W. C. Vladuchik, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8116 (1977); H.-J. Liu, E. N. C. Browne, *Can. J. Chem.* **57**, 377 (1979).
- [139] M. Kakushima, J. Espinosa, Z. Valenta, *Can. J. Chem.* **54**, 3304 (1976).
- [140] N. T. Anh, J. Seydel-Penne, *Tetrahedron* **29**, 3259 (1973).
- [141] K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4094 (1973).
- [142] P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, *J. Org. Chem.* **40**, 1111 (1975).

- [143] P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, D. D. Shillady, *J. Org. Chem.* 38, 4075 (1973).
- [144] P. V. Alston, R. M. Ottenbrite, T. Cohen, *J. Org. Chem.* 43, 1864 (1978).
- [145] T. Cohen, R. J. Ruffner, D. W. Shull, W. M. Daniewski, R. M. Ottenbrite, P. V. Alston, *J. Org. Chem.* 43, 4052 (1978).
- [146] K. Alder, G. Stein, *Angew. Chem.* 50, 510 (1937).
- [147] J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 297 (1962).
- [148] J. R. Lindsay Smith, R. O. C. Norman, M. R. Stillings, *Tetrahedron* 34, 1381 (1978).
- [149] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4388 (1965).
- [150] W. C. Herndon, L. H. Hall, *Theor. Chim. Acta* 7, 4 (1967).
- [151] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl.* 8, 75 (1967).
- [152] K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2621.
- [153] H.-D. Martin, R. Iden, H. J. Schiwek, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3337.
- [154] M. P. Cava, M. J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 5409 (1959).
- [155] H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1657 (1961).
- [156] L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 623 (1965).
- [157] R. B. Woodward, H. Baer, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1161 (1948).
- [158] F. A. L. Anet, *Tetrahedron Lett.* 1962, 1219.
- [159] S. J. Cristol, W. K. Seifert, S. B. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2351 (1960).
- [160] N. A. Belikova, V. G. Berezkin, F. A. Platé, *J. Gen. Chem. USSR* 32, 2896 (1962).
- [161] K. B. Wiberg, W. J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 6375 (1960).
- [162] D. Bellus, K. von Bredow, H. Sauter, C. D. Weis, *Helv. Chim. Acta* 56, 3004 (1973).
- [163] D. C. F. Law, S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2376 (1968).
- [164] P. B. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3061 (1969).
- [165] H. Monti, M. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2587.
- [166] H. Monti, M. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2591.
- [167] D. W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 199.
- [168] D. W. Jones, G. Kneen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 420.
- [169] C. M. Anderson, I. W. McCay, R. N. Warren, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2735.
- [170] Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6548 (1970).
- [171] K. N. Houk, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4606 (1971).
- [172] A. I. Konovalov, G. I. Kamasheva, M. P. Loskutov, *J. Org. Chem. USSR* 9, 2064 (1973).
- [173] Y. Kobuke, T. Sugimoto, J. Furukawa, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3633 (1972).
- [174] T. Sugimoto, Y. Kobuke, J. Furukawa, T. Fueno, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1587.
- [175] K. L. Williamson, Y. F. L. Hsu, R. Lacko, C. H. Youn, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6129 (1969).
- [176] K. L. Williamson, Y. F. L. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7385 (1970).
- [177] N. T. Anh, *Tetrahedron* 29, 3227 (1973).
- [178] S. Seltzer, *Adv. Alicyclic Chem.* 2, 1 (1968).
- [179] R. Sustmann, R. Schubert, *Angew. Chem.* 84, 888 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 840 (1972).
- [180] L. E. Overman, G. F. Taylor, K. N. Houk, L. N. Domelsmith, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3182 (1978).
- [181] K. N. Houk, L. L. Munchhausen, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 937 (1976).
- [182] B. Eisler, A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* 1953, 979.
- [183] C. W. Bock, P. George, M. Trachtman, M. Zanger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1979, 26.
- [184] C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 117 (1962).
- [185] H. D. Scharf, H. Plum, J. Fleischhauer, W. Schleker, *Chem. Ber.* 112, 862 (1979).
- [186] R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, *Chem. Ber.* 112, 883 (1979).
- [187] A. Mielert, Ch. Braig, J. Sauer, J. Martelli, R. Sustmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1980, 954.
- [188] V. D. Kiselev, A. I. Konovalov, E. A. Veisman, A. N. Ustyugov, *J. Org. Chem. USSR* 14, 118 (1978).
- [189] Ya. D. Samuilov, L. F. Uryadova, B. N. Solomonov, A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR* 11, 1931 (1975).
- [190] B. Giese, *Angew. Chem.* 89, 162 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 125 (1977).
- [191] N. Shimizu, S. Nishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 931.
- [192] T. Inukai, T. Kojima, *J. Org. Chem.* 36, 924 (1971), dort weitere Literatur.
- [193] Normale Diels-Alder-Additionen: A. I. Konovalov, B. N. Solomonov, *J. Org. Chem. USSR* 11, 2178 (1975); Isobenzofuran + substituierte Styrole; Ya. D. Samuilov, A. I. Konovalov, L. F. Uryadova, *ibid.* 10, 1945 (1974); Pentacen + substituierte Styrole; [189]: Anthracen oder Tetracen + substituierte N-Phenylmaleinimide. Inverse Diels-Alder-Additionen: Ya. D. Samuilov, L. F. Uryadova, A. I. Konovalov, *ibid.* 12, 811 (1976); Substituierte Indanocyclone + substituierte Styrole.
- [194] Y. Okamoto, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1913 (1957).
- [195] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* 1974, 963.
- [196] O. Henri-Rousseau, F. Texier, *J. Chem. Educ.* 55, 437 (1978).
- [197] E. J. De Witt, C. T. Lester, G. A. Ropp, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 2101 (1956).
- [198] G. Kresze, J. Firl, H. Zimmer, U. Wollnik, *Tetrahedron* 20, 1605 (1964).
- [199] G. Kresze, O. Korpiun, *Tetrahedron* 22, 2493 (1966).
- [200] I. Tabushi, H. Yamada, Z. Yoshida, R. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50, 285 (1977).
- [201] I. Benghiat, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* 23, 885 (1958).
- [202] M. Ahmad, J. Hamer, *J. Org. Chem.* 31, 2829 (1966).
- [203] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 1325.
- [204] M. Mizuta, Y. Ishii, *Kogyo Kagaku Zasshi* 66, 1442 (1963); *Chem. Abstr.* 60, 11880 (1964).
- [205] G. Desimoni, A. Gamba, M. Monticelli, M. Nicola, G. Tacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2947 (1976).
- [206] H. Appler, J. Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Appler, *Zulassungsarbeit*, Universität Regensburg 1980.
- [207] D. Stepanow, J. Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [208] D. Lang, J. Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse; D. Lang, *Dissertation*, Universität München 1963.
- [209] M. Yasuda, K. Harano, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* 45, 659 (1980).
- [210] A. I. Konovalov, B. N. Solomonov, O. Y. Chertov, *J. Org. Chem. USSR* 11, 113 (1975).
- [211] A. I. Konovalov, Ya. D. Samuilov, L. F. Uryadova, E. A. Berdnikov, *J. Org. Chem. USSR* 12, 636 (1976).
- [212] A. I. Konovalov, B. N. Solomonov, O. Yu. Chertov, *J. Org. Chem. USSR* 11, 103 (1975).
- [213] A. I. Konovalov, Ya. D. Samuilov, L. F. Slepova, V. A. Breus, *J. Org. Chem. USSR* 9, 2539 (1973). Auch die Umsetzungen von Tetracyclon mit substituierten Phenylacetylenen gehören dem Typ II an.
- [214] A. I. Konovalov, L. F. Uryadova, Ya. D. Samuilov, *J. Org. Chem. USSR* 12, 2519 (1976).
- [215] P. Brown, R. C. Cookson, *Tetrahedron* 21, 1977 (1965).
- [216] A. I. Konovalov, J. P. Breus, I. A. Sharagin, V. D. Kiselev, *J. Org. Chem. USSR* 15, 315 (1979).
- [217] M. J. S. Dewar, R. S. Pyron, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3098 (1970).
- [218] J. Sauer, A. Mielert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [219] M. Ahmad, J. Hamer, *J. Org. Chem.* 31, 2831 (1966).
- [220] P. Haberfield, A. K. Ray, *J. Org. Chem.* 37, 3093 (1972).
- [221] L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6284 (1955).
- [222] J. R. Lacher, G. W. Tompkin, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1693 (1952); B. Atkinson, A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc.* 1953, 2082; *J. Chem. Phys.* 20, 754 (1952).
- [223] C. D. Duncan, L. R. Corwin, J. H. Davis, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 2350 (1980); M. S. Platz, J. A. Berson, *ibid.* 102, 2358 (1980).
- [224] Ya. D. Samuilov, L. F. Uryadova, B. N. Solomonov, A. I. Konovalov, *J. Org. Chem. USSR* 11, 1931 (1975).
- [225] D. N. Matthews, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* 31, 1135 (1966).
- [226] a) C. Walling, J. Peisach, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5819 (1958); b) C. Walling, H. J. Schugar, *ibid.* 85, 607 (1963); c) B. Raistrick, R. H. Sapiro, D. M. Neiwitt, *J. Chem. Soc.* 1939, 1770.
- [227] S. W. Benson, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 152 (1962).
- [228] a) M. G. Gonikberg, L. F. Vereshagin, *Zh. Fiz. Khim.* 23, 1447 (1949); b) M. G. Gonikberg, *ibid.* 34, 106 (1960).
- [229] J. R. McCabe, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 13, 168 (1974).
- [230] R. A. Grieger, C. A. Eckert, *Trans. Faraday Soc.* 66, 2579 (1970).
- [231] R. A. Grieger, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 10, 369 (1971).
- [232] R. A. Grieger, C. A. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2918, 7149 (1970).
- [233] C. Brun, G. Jenner, *Tetrahedron* 28, 3113 (1972).
- [234] B. E. Poling, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11, 451 (1972).
- [235] a) C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4815 (1971); b) 94, 635 (1972).
- [236] Sehr detaillierte Studie zur Druckabhängigkeit von [2+2]-Cycloadditionen unter Einschluß von CT-Phänomenen: J. von Jouanne, H. Kelm, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 151 (1979).
- [237] F. E. Rogers, *J. Phys. Chem.* 75, 1734 (1971); 76, 106 (1972); F. E. Rogers, S. W. Quan, *ibid.* 77, 828 (1973).
- [238] K. J. Breslauer, D. S. Kabakoff, *J. Org. Chem.* 39, 721 (1974).
- [239] H. D. Fühlhuber, A. Miedaner, J. Sauer, R. Sustmann, unveröffentlichte Ergebnisse; A. Miedaner, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 1978.
- [240] V. D. Kiselev, A. I. Konovalov, E. A. Veisman, A. N. Ustyugov, *J. Org. Chem. USSR* 14, 118 (1978).
- [241] B. S. Khambata, A. Wassermann, *J. Chem. Soc.* 1939, 375.
- [242] W. C. Herndon, C. R. Grayson, J. M. Manion, *J. Org. Chem.* 32, 526 (1967).
- [243] A. Wassermann, *Trans. Faraday Soc.* 34, 128 (1938), dort weitere Literatur.
- [244] M. Uchiyama, T. Tomioka, A. Amano, *J. Phys. Chem.* 68, 1878 (1964).
- [245] W. Tsang, *J. Chem. Phys.* 42, 1805 (1965).
- [246] D. C. Tardy, R. Ireton, A. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1508 (1979); Die angegebene Spaltung der tetradeuterierten Verbindung ist die Hauptreaktion (>95%); daneben laufen auch D<sub>2</sub>-, HD- und H<sub>2</sub>-Eliminierung als Konkurrenzreaktion ab.
- [247] J. Sauer, B. Schröder, R. Wiemer, *Chem. Ber.* 100, 306 (1967).
- [248] J. A. Berson, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4940 (1961).
- [249] W. Grimme, H. G. Köser, *Angew. Chem.* 92, 307 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 307 (1980) und frühere Arbeiten; W. Grimme, persönliche Mitteilung.
- [250] W. Neukam, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2201; O. Papies, W. Grimme, *ibid.* 1980, 2799.
- [251] G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80, 63 (1980).