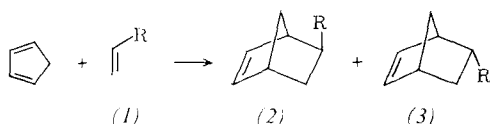


Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten in heterogener Phase

Von Harun Parlar und Rotraud Baumann^[*]

Bei der Addition von Acrylsäure-Derivaten (1a)–(1c) an Cyclopentadien in homogener Phase läßt sich das Isomerenverhältnis der Produkte kaum durch Lösungsmittel oder Katalysatoren beeinflussen^[1]; das Verhältnis von *endo*- zu *exo*-Addukt beträgt bei den Dienophilen Acrolein (1a) und Acrylsäuremethylester (1b) ca. 3 : 1, bei Acrylonitril (1c) dagegen ca. 3 : 2.



(a), R = CHO; (b), R = CO₂CH₃; (c), R = CN

Tabelle 1. Prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten, adsorbiert an verschiedenen aktivierten Oberflächen. Die Werte in Klammern beziehen sich auf Reaktionen an nicht aktivierten Oberflächen [a].

(1)	Silicagel		Montigel [b]		Al ₂ O ₃ (neutral)		Seesand		Cellulose	
	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)
(a)	22.0 (19.2)	77.7 (80.1)	27.7 (20.4)	68.9 (79.6)	43.9 (48.8)	47.3 (51.2)	31.3 (22.6)	68.0 (76.5)	25.1 (26.7)	73.9 (72.8)
(b)	10.5 (13.2)	87.5 (84.3)	6.6 (12.9)	90.7 (83.4)	2.9 (2.8)	93.7 (93.8)	23.5 (24.2)	71.1 (72.2)	24.3 (23.6)	71.4 (72.5)
(c)	32.8 (35.8)	50.4 (60.1)	25.9 (32.0)	67.2 (65.0)	37.0 (38.3)	60.3 (58.1)	37.5 (38.0)	59.0 (57.5)	36.5 (36.7)	57.0 (58.4)

[a] In homogener Phase (2 h bei 60 °C) werden aus Cyclopentadien und (1a), (1b) oder (1c) folgende Produktverhältnisse erhalten: (2a):(3a)=24.4:75.3; (2b):(3b)=24.2:71.5; (2c):(3c)=40.2:58.2. [b] Montigel ist ein Montmorillonit.

Wir konnten bei einer rein heterogenen Reaktion von Cyclopentadien mit Acrolein (1a) auf nicht aktiviertem, neutralem Al₂O₃ ein Isomerenverhältnis von fast 1 : 1 erreichen. Bei der Addition von Acrylonitril (1c) an Cyclopentadien auf aktiviertem Montigel entsteht wesentlich mehr *endo*-Isomer (3c) als bei der gleichen Reaktion in homogener Phase. Noch eindrucksvoller ist, daß bei der Reaktion von Acrylsäuremethylester (1b) mit Cyclopentadien auf nicht aktiviertem Al₂O₃ die Bildung des *exo*-Isomers fast vollständig unterdrückt wird (Tabelle 1). Die Isomerenverhältnisse sind von der Temperatur (40–70 °C) fast unabhängig. Eine gegenseitige Umwandlung der Addukte ist auszuschließen, da sie unter den gleichen Bedingungen stabil sind.

Nach Messungen zum Adsorptionsverhalten der Ausgangsverbindungen bei einer maximalen Belegungsdichte von 10¹⁵ Teilchen/cm² auf verschiedenen Oberflächen bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturbereichen beeinflußt die chemische Zusammensetzung des Adsorbens die Belegungsdichte (die Bindungsstärke beträgt 25 kcal/mol) nur wenig; deshalb kann eine spezielle Wechselwirkung der Edukte mit der Oberfläche, die eine Lockerung der intramolekularen Wechselwirkungen hervorrufen könnte, ausgeschlossen werden^[2]. Wahrscheinlich ist ein geringer Teil der Moleküle an der Oberfläche erheblich stärker adsorbiert. Unter diesen Bedingungen wird vermutlich einer der beiden Übergangszustände durch symmetriekontrol-

lierte sekundäre Orbitalwechselwirkungen gegenüber dem anderen stabilisiert^[3].

Arbeitsvorschrift

Die Lösungen von 0.05 mol Cyclopentadien, das aus Di-cyclopentadien durch Thermolyse hergestellt wird, und von 0.05 mol des frisch destillierten Acrylsäure-Derivats in je 50 mL Diethylether werden nacheinander auf 30 g eines der Trägermaterialien bei 20 °C aufgezogen. Nach vorsichtigem Verdampfen des Lösungsmittels bei 35 °C unter Normaldruck wird das heterogene Gemisch 4 h bei 50 °C unter ständigem Rühren erwärmt und anschließend fünfmal mit 200 mL Aceton in einer Soxhlet-Apparatur jeweils 6 h extrahiert. Nach Abdampfen des Acetons unter vermindertem Druck werden die Produktgemische über eine kurze Silicagelsäule (Silicagel 60, Merck, l=15 cm, d=4 cm, Petrolether 60–90 °C) gereinigt. Die Produktgemische werden gaschromatographisch (Glassäule: 2 m, d=0.4 cm, 3% OV 17 auf Chromosorb W-AW-DMCS 80–100 mesh, T=60 °C, Trägergas: N₂, 50 mL/min) analysiert.

Eingegangen am 15. April 1981 [Z 933]

- [1] K. Alder, G. Stein, E. Rolland, Justus Liebigs Ann. Chem. 525, 247 (1936); G. Calingaert, H. Soroos, H. Shapiro, Ind. Eng. Chem. 36, 1055 (1944); C. D. Ver Nooy, C. S. Rondstedt, J. Am. Chem. Soc. 77, 3583 (1955); K. Alder, K. Heimbach, R. Reubke, Chem. Ber. 91, 1516 (1958); W. R. Böhme, E. Schipper, W. G. Scharpf, J. Nichols, J. Am. Chem. Soc. 80, 5488 (1958); A. C. Cope, E. Ciganek, N. A. Le Bel, ibid. 81, 2799 (1959); N. A. Belikova, V. G. Berezkin, A. F. Platé, Zh. Obshch. Khim. 32, 2942 (1962); J. Gen. Chem. USSR 32, 2896 (1962); F. Kasper, Z. Chem. 5, 152 (1965); P. Wilder, D. B. Knight, J. Org. Chem. 30, 3078 (1965).
[2] W. Roth, Hoechst AG, Frankfurt, persönliche Mitteilung (1978).
[3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87, 4388 (1965); Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

Alkoholat-Bündel („Aggregate“) und ihre Rolle bei Alkin-bildenden Eliminierungsreaktionen^[**]

Von Manfred Schlosser und Tran Dinh An^[*]

In Einklang mit einer Voraussage^[1] wurden ungewöhnliche Reaktionsordnungen für Kalium-*tert*-butylalkoholat gefunden, wenn dieses in wenig polaren Lösungsmitteln Dehydrohalogenierungen bewirkt. Für den Exponenten *n* in der Geschwindigkeitsgleichung, der den Einfluß der Base-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt, resultieren bei *syn*-Eliminierungen Werte zwischen 0.50 und 0.75 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.5^[2a]; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.5 bzw. 0.7^[2b]), bei *anti*-Eliminierungen Werte zwischen 0.75 und 1.2 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.75^[2a]; *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexan in Toluol: 1.0^[2a]; *meso*- oder *dl*-4,5-Dichloroctan in Benzol: 0.75^[2a]; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.8 bzw. 1.2^[2b]). Unter der begründeten^[3], aber nicht streng bewiesenen Annahme, Kalium-*tert*-butylalkoholat liege in wenig polaren Lösungsmitteln überwiegend als tetrameres „Aggregate“ vor, werden diese Reaktionen also hauptsächlich durch dimere und trimere, gelegentlich durch tetramere Base-Verbindungen induziert.

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. Tran Dinh An
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.128.0-78). Prof. J. F. Bunnett, Santa Cruz (Calif.), sei für seine Gastfreundschaft und Diskussionsbeiträge gedankt; in seinem Laboratorium wurde der überwiegende Teil der Arbeit ausgeführt.