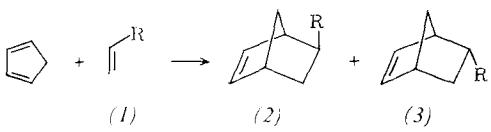


## Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäure-Derivaten in heterogener Phase

Von Harun Parlar und Rotraud Baumann<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>; 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 = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; (*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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (neutral)	Seesand	Cellulose	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	
( <i>a</i> )	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)				
( <i>b</i> )	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)				
( <i>c</i> )	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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 10<sup>15</sup> Teilchen/cm<sup>2</sup> 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<sup>[2]</sup>. Wahrscheinlich ist ein geringer Teil der Moleküle an der Oberfläche erheblich stärker adsorbiert. Unter diesen Bedingungen wird vermutlich einer der beiden Übergangszustände durch symmetriekontrollierte sekundäre Orbitalwechselwirkungen gegenüber dem anderen stabilisiert<sup>[3]</sup>.

### 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 verminderter 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: N<sub>2</sub>, 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. Calinaert, H. Soroos, H. Shapiro, Ind. Eng. Chem. 36, 1055 (1944); C. D. Ver Nooy, C. S. Rondestvedt, 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. Sharpf, 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. Berezin, 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Schlosser und Tran Dinh An<sup>[\*]</sup>

In Einklang mit einer Voraussage<sup>[1]</sup> 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<sup>[2a]</sup>; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.5 bzw. 0.7<sup>[2b]</sup>), bei *anti*-Eliminierungen Werte zwischen 0.75 und 1.2 (*cis*-1,2-Dichlorcyclodecan in Toluol: 0.75<sup>[2a]</sup>, *meso*-3,4-Dibrom-2,5-dimethylhexan in Toluol: 1.0<sup>[2a]</sup>; *meso*- oder *dl*-4,5-Dichloroctan in Benzol: 0.75<sup>[2a]</sup>; *meso*-3,4-Dichlor-2,2,5,5-tetramethylhexan in Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylalkohol: 0.8 bzw. 1.2<sup>[2b]</sup>). Unter der begründeten<sup>[3]</sup>, aber nicht streng bewiesenen Annahme, Kalium-*tert*-butylalkoholat liege in wenig polaren Lösungsmitteln überwiegend als tetrameres „Aggregat“ vor, werden diese Reaktionen also hauptsächlich durch dimere und trimere, gelegentlich durch tetramere Base-Verbände 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. Bennett, Santa Cruz (Calif.), sei für seine Gastfreundschaft und Diskussionsbeiträge gedankt; in seinem Laboratorium wurde der überwiegende Teil der Arbeit ausgeführt.

[\*] Dr. habil. H. Parlar, R. Baumann  
Institut für Ökologische Chemie  
der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München  
D-8050 Freising-Attached