Dipolarophil	Lösungs- mittel	$10^5 k_2$ (1/Mol·Sek.)	Ver- hältnis <i>trans:cis</i>
<i>trans</i> -Dibenzoyl- äthylen	Dioxan	562	110
<i>cis</i> -Dibenzoyl- äthylen	Dioxan	5,14	
Fumarsäure- dimethylester	DMF	2450	36
Maleinsäure- dimethylester	DMF	68,5	
Mesaconsäure- dimethylester	DMF	13,9	8,5
Citraconsäure- dimethylester	DMF	1,65	
<i>trans</i> -Crotonsäure- äthylester	DMF	2,46	2,6
<i>cis</i> -Crotonsäure- äthylester	DMF	0,946	

Tab. 1. *RG*-Konstanten der Addition des Diphenyl-
diazomethans bei 40°.

⁴ B. E. SWEDLUND u. P. W. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 630.

⁵ I. D. MORTON u. P. W. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1945**, 129.

⁶ E. HÄGGLUND u. A. RINGBOM, Z. anorg. Chem. **150**, 231 [1926].

an der Äthylenbindung ansteigt ($C_6H_5-CO->-CO_2CH_3$). Die Einführung einer Methylgruppe in Fumar- und Maleinsäureester dämpft das *trans:cis*-Verhältnis; der Mesaconsäureester enthält nämlich CH_3- und $-CO_2CH_3$ als *cis*-Substituenten. Deren Wechselwirkung ist allerdings geringer, wie das *trans:cis*-Verhältnis bei Crotonsäureester lehrt.

Auch bei anderen Additionen an geometrisch-isomere Alkene wurden *trans:cis*-Verhältnisse > 1 gefunden, jedoch bleiben diese hinter den bei 1.3-Dipolaren Additionen oder Diels-Alder-Synthesen (vgl. nachsteh. Mitt.), also bei der Schließung 5- oder 6-gliedriger Ringe gefundenen, zurück:

$Cl_2 + 1.2$ -Dichloräthylen in 80-proz. Essigsäure ⁴	0,3
$Br_2 +$ Fumarsäure/Maleinsäure in Eisessig ⁵	0,07
$Br_2 +$ Mesacon-/Citraconsäure in Eisessig ⁵	2,6
$H_2SO_3 +$ Fumarsäure/Maleinsäure in Wasser ⁶	0,53
R^* (Polym.kette) + Fumarester/Maleinester ⁷	1,5–19
$CCl_2 +$ Penten-(2) in <i>tert.</i> Butanol ⁸	1,3
$pNO_2C_6H_4-SCl +$ Stilben in Eisessig ⁹	1,4

⁷ C. WALLING, Free Radicals in Solution, J. Wiley and Sons, New York 1957, S. 118.

⁸ W. v. E. DOERING u. W. A. HENDERSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5274 [1958].

⁹ N. R. SLOBODKIN u. N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5837 [1960].

Aktivitätsvergleich von Dienophilen bei der Diels-Alder-Addition

Von J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT

Institut für Organische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **17 b**, 203–204 [1962]; eingeg. am 15. Dezember 1961)

Die kinetische Messung der Diels-Alder-Reaktion mittels uv-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung erlaubte es uns, zahlreiche Dienophile in ihrer Aktivität gegenüber Cyclopentadien bzw. 9.10-Dimethylanthracen zu vergleichen (Tab. 1 und 2).

Schon bei 20° lag der k_2 -Wert des sehr reaktiven Tetracyanäthylens bei ca. 430 000 000 und der des Fumarsäure-dichlorids bei 5 000 000 (Werte für $10^6 \cdot k_2$).

Die k_2 -Werte erstrecken sich über 6 (Dimethylanthracen) bis 9 (Cyclopentadien) Zehnerpotenzen und spiegeln den überragenden Einfluß der aktivierenden Gruppen im Dienophil wider; sie erlauben folgende Schlüsse:

1. Jegliche Konjugation der olefinischen Doppelbindung des Dienophils mit elektronenanziehenden Liganden steigert die Aktivität. An *trans*-substituierten Dieno-

philen $XHC=CHX$ läßt sich gegenüber Cyclopentadien (20°) bei Variation von X folgende Abstufung erkennen:

Die Reihe fallender Reaktivität am 9.10-Dimethylanthracen (130°) lautet:

2. Elektronenspendende Substituenten und sterische Faktoren verlangsamen die Reaktionen (Tab. 2, Nr. 1, 5, 9, 11, 12, 13, 18, 20). Die Einführung einer α -Methylgruppe senkt die *RG*-Konstante des Acrylesters bzw. -nitrils um den Faktor 5–7, die eines Methylesters in β -Position auf 1/140 ihres Wertes. Der ungewöhnlich große Einfluß sterischer Faktoren findet eine Parallele in der 1.3-dipolaren Addition ¹.

3. Die dienophile Aktivität von CC-Doppelbindungen übersteigt die von Dreifachbindungen (vgl. Tab. 1, Nr. 13, 16, die k_2 -Werte von *trans*-Dibenzoyl-äthylen und Dibenzoyl-acetylen verhalten sich bei 20° wie 19,6 : 1; vgl. Tab. 2, Nr. 7, 10, 11, 14).

4. Von *cis-trans*-isomeren Dienophilen reagiert die *trans*-Verbindung bedeutend rascher ².

¹ R. HUISGEN, H. STANGL, H. J. STURM u. H. WAGENHOFER, Angew. Chem. **73**, 170 [1961]; R. HUISGEN, H. J. STURM u. H. WAGENHOFER, vorstehend.

² Vgl. nachstehende Mitt. J. SAUER, D. LANG u. H. WIEST.

Dienophil	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol · Sek.)	E_A (kcal/ Mol)	lg A
1 <i>trans</i> -Bis-benzol-sulfonyl-äthylen	290000	8,42	5,34
2 <i>N</i> -Phenyl-maleinimid	171000	8,06	4,86
3 Maleinsäureanhydrid	148000	8,93	5,40
4 <i>N</i> -Methyl-maleinimid	110000	9,35	5,57
5 <i>trans</i> -Benzoyl-benzolsulfonyl-äthylen	72700	8,83	5,03
6 Maleinimid	46000	—	—
7 <i>trans</i> -Dibenzoyl-äthylen	38400	9,42	5,16
8 <i>trans</i> -Diacetyl-äthylen	9000	—	—
9 <i>cis</i> -Bis-benzol-sulfonyl-äthylen	6560	11,1	5,54
10 <i>cis</i> -Ditosyl-äthylen	4050	—	—
11 Fumarsäure-dinitril	3280	12,6	6,29
12 Maleinsäure-dinitril	3180	11,4	5,42
13 Fumarsäure-dimethylester	2680	11,7	5,62
14 Fumarsäure-diäthylester	2400	—	—
15 Fumarsäure	2220	—	—
16 Acetylendicarbon-säure-dimethylester	1430	13,8	6,82
17 Cyclopenten-(2)-dion-1.3	746	13,1	5,99
18 <i>cis</i> -Benzoyl-benzol-sulfonyl-äthylen	258	—	—
19 <i>cis</i> -Dibenzoyl-äthylen	257	12,3	4,99
20 Acrylsäure-methylester	62,2	14,9	6,19
21 Acrylsäure-nitril	47,5	—	—
22 Maleinsäure-dimethylester	32,8	15,0	5,98
23 Cyclopentadien	6,24	17,3	6,85

Tab. 1. RG -Konstanten und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen des Cyclopentadiens bei 40° in Dioxan.

5. Im wesentlichen werden die Reaktivitäts-Unterschiede der Dienophile durch Änderungen von E_A bestimmt; die für bimolekulare Reaktionen extrem niedrigen lg A -Werte zeigen weitgehend Konstanz. Die dar-

Dienophil	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol · Sek.)	E_A (kcal/ Mol)	lg A
1 Maleinsäureanhydrid	1410000	10,9	6,04
2 Fumarsäure-dichlorid	322000	8,49	4,11
3 Fumarsäure-dinitril	45300	12,3	5,35
4 Maleinsäure-dinitril	43500	12,4	5,36
5 Citraconsäure-anhydrid	7380	12,8	4,79
6 <i>cis</i> - β -Cyanoacrylsäure-methylester	4380	—	—
7 Fumarsäure-dimethylester	2150	13,2	4,50
8 Fumarsäure-diäthylester	1600	—	—
9 Acrylsäure-nitril	1450	15,8	5,73
10 Acetylendicarbon-säure-dimethylester	1390	14,1	4,82
11 Acrylsäure-methylester	718	15,5	5,25
12 Methacrylsäure-nitril	205	16,8	5,44
13 Methacrylsäure-methylester	148	15,8	4,76
14 Propiolsäure-methylester	113	16,8	5,15
15 Styrol	70,1	17,9	5,56
16 Crotonsäure-chlorid	56,7	—	—
17 Maleinsäure-dimethylester	20,5	18,8	5,53
18 Crotonsäure-nitril	10,8	—	—
19 Cyclopenten	7,80	17,6	4,44
20 Crotonsäure-methylester	5,04	19,8	5,44

Tab. 2. RG -Konstanten und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen des 9.10-Dimethylantracens in Dioxan bei 130°.

aus berechneten Aktivierungsentropien liegen in der Größenordnung von -35 bis -45 cal/Grad. Im Zusammenhang mit der auch von anderen Autoren³ konstatierten geringen Lösungsmittelabhängigkeit (die k_2 -Werte der Umsetzung von *trans*-Dibenzoyl-äthylen mit Cyclopentadien in Dioxan, Nitromethan und Methanol bei 40° verhalten sich wie 1 : 1,68 : 3,80) werten wir unsere Ergebnisse als Argument für einen Mehrzentren-prozeß.

³ Zum Beispiel A. WASSERMANN, J. chem. Soc. [London] **1942**, 623; **1936**, 1028; **1935**, 828; Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1392

[1933]; H. KAUFMANN u. A. WASSERMANN, J. chem. Soc. [London] **1939**, 870.