

EIN BEITRAG ZUR STEREOSPEZIFITÄT
VON (4+2)-CYCLOADDITIONEN

B. Prantl¹, E. Eibler und J. Sauer *

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West-Germany)

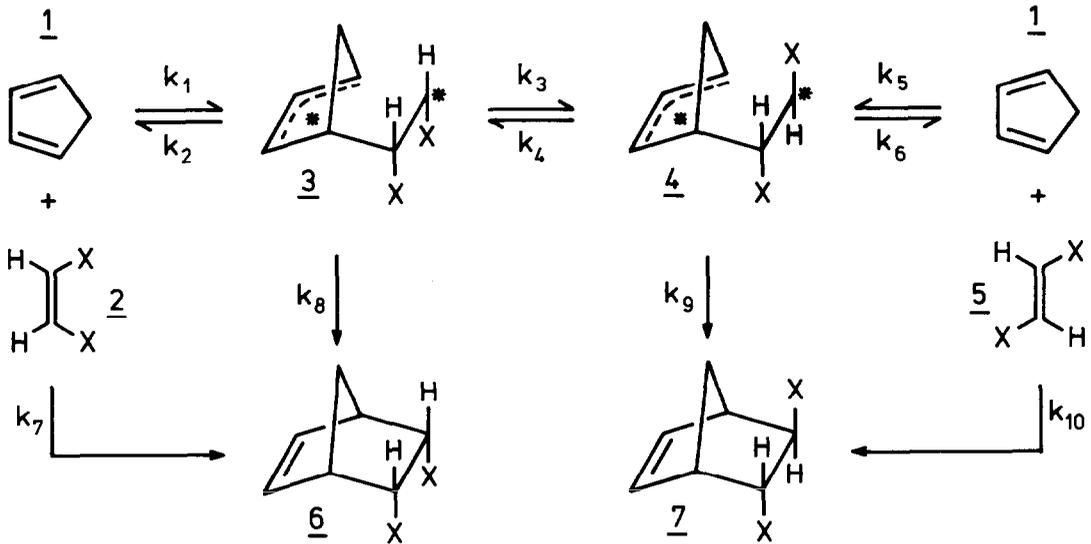
Abstract: Addition of maleo-, fumaronitrile and maleic-, fumaric ester (with and without AlCl_3) to cyclopentadiene are stereospecific to a degree of higher than 99.8 - 99.98 %.

Zur Unterscheidung von Einstufen- und Zweistufenreaktion wird unter anderem bei Cycloadditionen das Kriterium der Stereospezifität benutzt². Ein nichtstereospezifischer Ablauf über Zwischenstufen (s. Formelschema 3 oder 4: * = \ominus , \oplus oder \ominus ; zur Vereinfachung ist im Schema die cis-exo-Addition nicht formuliert) wird dann beobachtet, wenn k_3 und k_4 groß sind bezogen auf k_2 , k_6 , k_8 und k_9 . Eine stereospezifische Reaktion kann auch für eine zweistufige Reaktion gefunden werden, sofern k_8 und k_9 viel größer als k_3 und k_4 sind^{3,4}.

Der von R.A. Firestone erhobene Vorwurf, daß nur wenige (4+2)-Cycloadditionen mit hinreichender Genauigkeit hinsichtlich ihres stereochemischen Ablaufs untersucht sind, besteht zu Recht⁴; zumeist erfaßte die Produktanalyse nicht mehr als 90 - 95% an isoliertem Produkt. Lambert und Roberts⁵ konnten zeigen, daß die Addition von 2c an 1 zu > 99.5% stereospezifisch abläuft. Für die Umsetzung von Hexachlorcyclopentadien mit β -Deutero- α -methylstyrol ist bestenfalls ein Wert der Stereospezifität von 99% anzusetzen⁶. o-Chinodimethane der Benzol-, Naphthalin- und Anthracen-Reihe dagegen nehmen z.B. 2a und 5a zu 99.9% stereospezifisch auf⁷. Stereounspezifisch verlaufen nach Mark die Additionen von Hexachlorcyclopentadien an 5a - 5d, nicht dagegen an 5e⁸.

Wir berichten über zwei weitere Systeme, in denen die Stereospezifität als gesichert gelten darf: Die Umsetzung von 1 mit 2a/5a und 2b/5b.

Reines 2a und 2b erhielten wir durch mehrfache präparative gaschromatographische Reinigung (Anteil 5a: 0.173 \pm 0.013%; Anteil 5b: 0.17 \pm 0.03%)⁹. Die Fumarsäurederivate 5a und 5b waren laut GC absolut frei von cis-Isomeren. Um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, wurden die cis-Dienophile mit Überschuß an 1 zur Reaktion gebracht. Alle Reaktionen wurden bis 100%

Schlüssel 2 - 7

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
X	CO ₂ CH ₃	CN	Cl	C ₆ H ₅	CH ₃

Umsatz verfolgt. Die gaschromatographische Analyse der Reaktion an Kapillarsäulen ⁹ in Abhängigkeit von der Zeit bewies, daß es sich um kinetisch kontrollierte Reaktionen handelt. In allen Systemen 1 + 2a, 2b, 5a und 5b wurden frühere kinetische Daten überprüft ¹⁰; die alten k-Werte konnten mit den von uns verwendeten veränderten analytischen Bedingungen mit einer Abweichung < 10% reproduziert werden.

Die Tab. enthält alle experimentellen Daten, welche folgende Schlüsse erlauben:

1. Die unkatalysierten (4+2)-Cycloadditionen der cis-Dienophile 2a und 2b verlaufen zu > 99.98% stereospezifisch. Unsere Analysebedingungen setzen Grenzen für eine weitergehende Aussage.
2. Die analogen Reaktionen der trans-Dienophile 5a und 5b lassen auch unter empfindlichsten Analysenbedingungen keine Spur des "falschen" (4+2)-Addukts erkennen; die Cycloadditionen verlaufen somit zu 100.00% stereospezifisch.
3. Infolge Bildung von Nebenprodukten, welche die gaschromatographischen Untersuchungen störten, konnte für die Cycloaddition von 2a an 1 in Gegenwart von AlCl₃ nur ein Stereo-

Tab. Stereospezifität und kinetische Daten für die Umsetzung
von Cyclopentadien mit den Dienophilen 2 und 5

Nr.	Solvens	$^{\circ}\text{C}$	Dienophil 10^2 [mol/l]	Moläquiv. <u>1</u>	% endo- Addukt <u>6</u>	% <u>5</u> in <u>2</u> bzw. % <u>2</u> in <u>5</u>	% <u>7</u> in <u>6</u> bzw. % <u>6</u> in <u>7</u>	$10^6 \cdot k_2$ [l/mol \cdot s]
<u>Maleinsäuredimethylester (2a)</u>								
1	Dioxan	20.0	17.7	27.3	75.3 ± 0.1	0.173 ± 0.013	0.176 ± 0.006	5.75 a)
2	Dioxan	20.0	18.3	26.2	75.2 ± 0.1	0.173 ± 0.013	0.176 ± 0.009	5.97 a)
3	CH_2Cl_2	20.0	28.6	16.9	75.5 ± 0.1	0.173 ± 0.013	0.175 ± 0.009	8.58
Mit AlCl_3 -Katalyse								
4	CH_2Cl_2	20	13.8	4.4	94.4 ± 0.2	0.173 ± 0.013	0.20 ± 0.04	-
5	CH_2Cl_2	-40	14.2	4.8	97.6 ± 0.2	0.173 ± 0.013	0.33 ± 0.04	-
6	CH_2Cl_2	-40	4.29	38.6	98.0 ± 0.2	0.173 ± 0.013	0.10 ± 0.04	-
<u>Maleinsäuredinitril (2b)</u>								
7	Dioxan	20.0	2.23	2.7	73.1 ± 0.1	0.17 ± 0.03	0.12	780 b)
8	Dioxan	20.0	3.51	14.6	72.4 ± 0.2	0.17 ± 0.03	0.16 ± 0.01	-
9	Dioxan	20.0	18.2	14.7	72.5 ± 0.7	0.17 ± 0.03	0.18 ± 0.01	-
<u>Fumarsäuredimethylester (5a)</u>								
10	Dioxan	20.0	6.81	2.2	-	0.00	0.00	722 c)
<u>Fumarsäuredinitril (5b)</u>								
11	Dioxan	20.0	1.82	3.3	-	0.00	0.00	761 d)

Kinetische Vergleichswerte Lit 10: $10^6 \cdot k_2$ [l/mol \cdot s], 20,0 $^{\circ}$, Dioxan

a) 6.28; b) 910; c) 742; d) 806.

spezifität von > 99.8 % nachgewiesen werden.

4. Die früher von uns NMR-spektroskopisch bestimmte endo-Selektivität bei Reaktion von 2a und 2b¹⁰ konnte gaschromatographisch bestätigt werden. In Gegenwart von AlCl₃ und bei tieferer Temperatur wird das endo-Isomere weiter begünstigt¹¹. Die endo-Selektivität der Umsetzung von 1 mit Maleinsäureanhydrid wurde von uns gaschromatographisch zu 99.3 ± 0.1% bestimmt (Dioxan, 20 °) ¹².
5. Unter Einschluß von Literaturwerten für die Verhältnisse z.B. k₃/k₂ und k₃/k₈ bzw. k₄/k₆ und k₄/k₉ an ähnlichen Systemen² kann man die von uns gefundene Stereospezifität von > 99.8 - 99.98% als Argument für einen Einstufenmechanismus werten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

Herrn Professor Dr. W. Reif zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

- (1) Aus der Diplomarbeit B. Prantl, Universität Regensburg 1980.
- (2) Zusammenfassung: J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 [1980].
- (3) Analoge Diskussion bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen und (2+2)-Cycloadditionen: R. Huisgen, J. Org. Chem. 41, 403 [1976], Acc. Chem. Res. 10, 117, 199 [1977]; s. auch Lit. 4
- (4) R.A. Firestone, Tetrahedron 33, 3009 [1977]; J. Org. Chem. 33, 2285 [1968]; 37, 2181 [1972].
- (5) J.B. Lambert und J.D. Roberts, Tetrahedron Lett. 1965, 1457.
- (6) J.B. Lambert, C.D. McLaughlin und V. Mark, Tetrahedron 32, 2075 [1976].
- (7) W.R. Roth und M. Bartmann, unveröffentlichte Ergebnisse; Dissertation M. Bartmann, Universität Bochum 1980.
- (8) V. Mark, J. Org. Chem. 39, 3179, 3181 [1974].
- (9) Genaue Bedingungen für präparative und analytische gaschromatographische Untersuchungen sind Lit. 1 zu entnehmen.
- (10) J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Chem. Ber. 97, 3208 [1964].
- (11) J. Sauer und J. Kredel, Tetrahedron Letters 1966, 731.
- (12) K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuki, K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3641 [1975].

(Received in Germany 17 December 1981)