

Stabile organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren*

Von F. J. KUNZ, P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY

Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr

Summary

The electrically neutral organic Lewis acids described here are reversibly titratable by various bases. This property depends on their structure, characterized by a multiple C-C bond polarized in one direction by two strong electron acceptor groups.

Knoevenagel condensation and related methods may be used for their synthesis.

The reaction with bases leads to the formation of an isolable adduct (anbadon¹). The structure of the anbadons [LB[⊖] in equ. (1)] is verified by means of UV and NMR spectroscopy as well as by preparative methods.

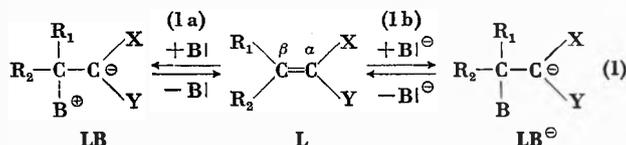
Using electrochemical methods and bases B[⊖] corresponding to the solvents HB the virtual acidity constants $K'_L = K_L \cdot I_{HB}$ are measured (K_L is the true acidity constant, I_{HB} the ion product of the solvent). The pK'_L values of a number of compounds measured by different methods in different solvents are summarized in table 1. The comparison to the pK values of Broenstedt acids (table 2) and their solvent dependence (fig. 3) is given as well. The competition between Lewis acid and Broenstedt acid behaviour arising in certain structures is discussed.

The pK'_L values correlate well with σ^+ Hammett constants as well as with theoretical magnitudes (ΔE_π) derived from HMO.

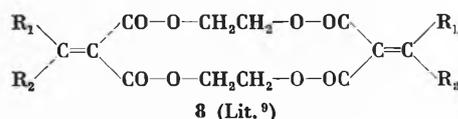
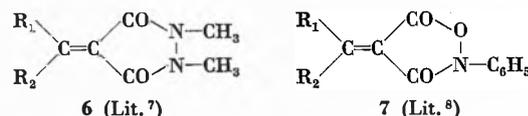
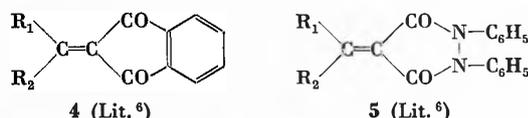
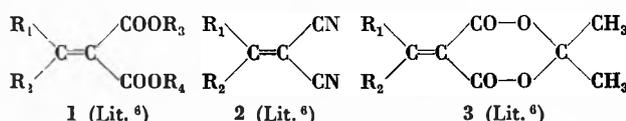
Such Lewis acids undergo the following typical reactions discussed briefly: Michael addition, retro Knoevenagel reaction, reaction with diazoalkanes, Diels-Alder additions. Some catalytic effects of Lewis acids have been proved. Finally the photochemical behaviour is reviewed briefly.

I. Einleitung

Verbindungen mit Lewis-Säure-Eigenschaften sind in der organischen Chemie nicht selten, stellt doch jedes Carboniumion auf Grund seiner Elektronenlücke eine Lewis-Säure dar. Wenn hier von organischen Lewis-Säuren gesprochen wird, soll sich der Begriff der Lewis-Säure-Eigenschaften aber nicht auf elektrophiles Verhalten schlechthin beziehen; als Lewis-Säuren sollen hier nur solche elektrisch-neutrale Verbindungen bezeichnet werden, welche mit Basen zwitterionische oder anionische Addukte bilden. Diese Addukte, für welche die von BJERRUM¹ eingeführte Bezeichnung «Anbadon» wieder zu benutzen vorgeschlagen wurde², ergeben bei Protonenzugabe unter Abspaltung der Base die ursprünglich vorgelegene Verbindung (Lewis-Säure):



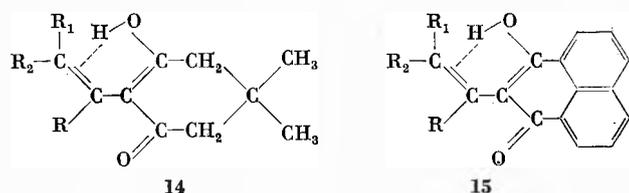
Verschiedene, strukturell verwandte Äthylenverbindungen des allgemeinen Typs L verhalten sich in der skizzierten Weise. Sie besitzen in der Regel keine aciden Wasserstoffe, lassen sich aber mit Basen titrieren und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern wieder regenerieren^{3,4,5}. Einige Beispiele für derartige Lewis-Säuren geben die Formeln 1 bis 8.



Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen wurde ein allgemeines Bauprinzip für derartige organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren abgeleitet^{5,10}: Sie müssen eine gut polarisierbare Bindung sowie stark nach einer Richtung polarisierende Substituenten (X, Y) enthalten. Eine detailliertere Überlegung zeigt, daß als polarisierbare Bindung Doppelbindungen im allgemeinen besser als Dreifachbindungen geeignet sind. Systeme vom Typ L zeigen dann besonders ausgeprägte Lewis-Säure-Eigenschaften, wenn X und Y elektronenanziehende Reste darstellen, welche durch koplanare Lage zur olefinischen Doppelbindung deren π -Elektronen optimal delokalisieren (—M-Effekt); so sind z. B. die Methylenmelddrumsäuren 3, in denen die $=C(COO^-)_2$ -

* Eingegangen am 13. Januar 1970. Nach einem Vortrag, der am 23. Januar 1969 vor der Basler Chemischen Gesellschaft vom letztgenannten Autor (O. E. P.) gehalten wurde.

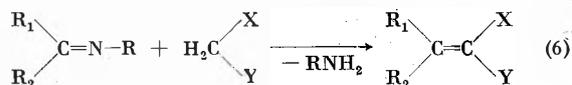
Umsetzungen dieser Art führen im Fall von Meldrumsäure bzw. Indandion-1,3 fast ausschließlich zu den Kondensationsprodukten der allgemeinen Strukturen 3 bzw. 4, während die auf analoge Weise synthetisierten Derivate des Dimedons und des Perinaphthindandion-1,3 ausnahmslos in den Enolformen 14 bzw. 15 vorliegen¹⁸; letztere zeigen naturgemäß keine Lewis-Säure-Acidität mehr, sondern verhalten sich als Brönstedt-Säuren¹⁸.



Wie in den allgemeinen Strukturformeln 14 und 15 bereits angedeutet ist, wird hier die Ausbildung der Enolform durch die Fixierung des hydroxylichen Protons über eine relativ starke intramolekulare π -Wasserstoffbrücke besonders begünstigt¹⁹.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß sich freie Ketimine, welche an dem der Iminogruppe benachbarten C-Atom keine Wasserstoffe besitzen, wie z. B. Benzophenimin und Fluorenimin, mit Dimedon und Perinaphthindandion-1,3 weder zu Verbindungen des allgemeinen Typs L noch zu Produkten, welche 14 und 15 analog sind, umsetzen lassen¹⁹; in beiden Fällen wurden bei der Umsetzung eine CO-Gruppe durch eine Enamin-Gruppierung ersetzt. Durch das Fehlen des γ -Wasserstoffs ist hier offensichtlich der Ausweg über die Bildung der Enolverbindungen unterbunden, und die Kondensation unterbleibt daher.

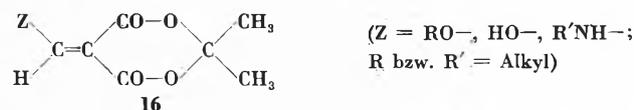
Während die freien Ketimine sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung sind¹⁸, stellen die N-alkylierten Ketimine wesentlich einfacher zu handhabende Substanzen dar. Ihre Reaktivität reicht aus, um unter Aminabspaltung Verbindungen des allgemeinen Typs L herzustellen gemäß



Diese Methode konnte mit Erfolg bei der Synthese von Verbindungen des Typs 4 ($R_1 = R_2 = CH_3$; $R_1 + R_2 = -(CH_2)_n-$ angewendet werden²⁰.

4. Weitere Methoden

Durch Umsetzung von Orthoameisensäureestern mit Meldrumsäure²¹ erhält man Alkoxy-methylenmeldrumsäuren des Typs 16 ($Z = RO-$),

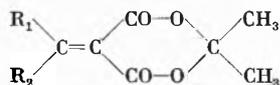


welche sich in weiterer Folge in Hydroxy- (16, $Z = OH$) bzw. Aminomethylenmeldrumsäuren (16, $Z = R'NH-$) umwandeln lassen²²; diese Verbindungen besitzen auf Grund ihrer eigentümlichen Elektronenverteilung²² keine Lewis-Säure-Eigenschaften.

Bezüglich Pyrolyse der Verbindungen von Typ M siehe oben (Abschnitt II/2).

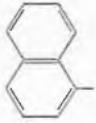
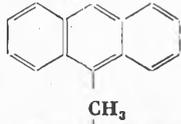
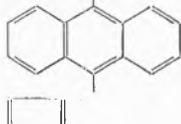
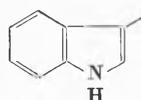
Zur Illustration sind in den Tabellen 1 a bis c verschiedene Verbindungen der Strukturen 2, 3 und 4 in übersichtlicher Form zusammengefaßt.

Tabelle 1a. Methylenverbindungen des Typs 3*



R ₁	R ₂	Fp (°C)	Lit.	pK _L -Werte		Lit.
				80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	
CH ₃	CH ₃	74,5-76	3, 4	8,8	—	23
H	CH ₃	51-53	16	6,3	—	16
H	C ₂ H ₅	38-41	16	6,0	—	16
H	n-C ₃ H ₇	flüssig bei Zimmertemperatur	16	6,1	—	16
H	i-C ₃ H ₇	75	14	6,3	8,2	5
H	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)	33	14	—	8,7	5
H	(CH ₃) ₃ C	64	14	5,1	7,3	5
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₄ -		78-79	3, 4	8,6	—	23
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₅ -		86-87	3, 4	8,7	—	23
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₆ -		55	24	—	—	—
H		78	14	—	8,5 ₅	5
H	Ph	85	14	6,0	7,9 ₅	5
H	p-CH ₃ -ph	124	25	6,7	8,5	5

* Ph = C₆H₅-, ph = C₆H₄-

R ₁	R ₂	Fp (°C)	Lit.	pK _L -Werte		Lit.
				80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	
H	<i>m</i> -CH ₃ -ph	77,5	25	6,1 ₆	8,0 ₆	5
H	<i>o</i> -CH ₃ -ph	142	25	6,4	8,3	5
H	<i>p</i> -CH ₃ O-ph	126	14	7,3	9,2	5
H	<i>m</i> -CH ₃ O-ph	91-93	25	5,7	7,8 ₆	5
H	<i>o</i> -CH ₃ O-ph	100	14	7,1	9,0 ₆	5
H	<i>p</i> -HO-ph	195 (Z)	14	—	—	—
H	<i>m</i> -HO-ph	174	14	6,0 ₅	7,9	5
H	<i>p</i> -F-ph	139-141	26	—	—	—
H	<i>m</i> -F-ph	118-120	26	—	—	—
H	<i>o</i> -F-ph	140-141	26	—	—	—
H	<i>p</i> -Cl-ph	157	25	5,4	7,5	5
H	<i>m</i> -Cl-ph	110-112	25	4,9	7,0 ₅	5
H	<i>o</i> -Cl-ph	134,5	25	5,1 ₅	7,1 ₅	5
H	<i>p</i> -Br-ph	163	25	5,3 ₅	7,4	5
H	<i>m</i> -Br-ph	145 (Z)	25	4,9 ₆	6,9 ₆	5
H	<i>o</i> -Br-ph	135	25	5,2 ₅	7,3	5
H	<i>p</i> -J-ph	155-157	27	—	—	—
H	<i>m</i> -J-ph	122-124	27	—	—	—
H	<i>o</i> -J-ph	124-126	27	—	—	—
H	<i>p</i> -O ₂ N-ph	217 (Z)	14	4,0	5,9 ₅	5
H	<i>m</i> -O ₂ N-ph	140 (Z)	14	—	6,5	5
H	<i>o</i> -O ₂ N-ph	119	14	5,2 ₆	7,5 ₅	5
H	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-ph	175	14	10,1	11,3	5
H	<i>p</i> -CH ₃ CONH-ph	317 (Z)	25	—	—	—
H	3-CH ₃ O-4-HO-ph	128	14	—	—	—
H	<i>p</i> -CH ₃ SO ₂ -ph	168	28	—	—	—
H	Ph-CH=CH-	108	14	—	11,2	5
H		144	28	—	—	—
H		150	28	—	—	—
H		190	28	—	—	—
H		210	28	—	—	—
H		92	14	—	10,3	5
H		188	14	—	10,0	5
H		182 (Z)	14	—	—	—
H		127 (Z)	14	—	—	—
H		246 (Z)	14	—	—	—
H	Ferrocenyl	153	14	—	—	—
H	CH ₃ O	136-137	22	—	—	—
H	C ₂ H ₅ O	87-88,5	22	—	—	—
H	HO	95-96	22	—	—	—
H	H ₂ N	214-125	22	—	—	—
H	C ₂ H ₅ NH	116	22	—	—	—

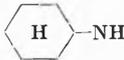
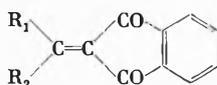
R ₁	R ₂	Fp (°C)	Lit.	pK _L -Werte		Lit.
				80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	
H		153-154,5	22	-	-	-
H		127-128	22	-	-	-
H	Ph-NH	157	22	-	-	-
H		124	22	-	-	-
H	2,4-(O ₂ N) ₂ -ph-NH-NH	188	22	-	-	-
Ph	C ₂ H ₅	100-101,5	18	-	-	-
Ph	n-C ₃ H ₇	93-94	18	-	-	-
Ph	i-C ₃ H ₇	138,5-139	18	-	-	-
Ph	n-C ₄ H ₉	108-109	18	-	-	-
Ph	Ph	201-202	18	-	-	-
R ₁ + R ₂ = Fluorenyl		156-158	18	-	-	-

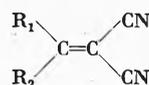
Tabelle 1b. Methylenverbindungen des Typs 4*



R ₁	R ₂	Fp (°C)	Lit.	pK _L -Werte		Lit.
				80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	
CH ₃	CH ₃	144-146	20	-	-	-
H	(CH ₃) ₂ CH	55-57	29	-	-	-
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₄ -		176-178	20	-	-	-
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₆ -		101-103	20	-	-	-
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₆ -		87-89	20	-	-	-
H	Ph	149-151	30	-	10,5 ₅	5
H	p-CH ₃ -ph	151	31	-	11,1	5
H	m-CH ₃ -ph	157	32	-	10,6	5
			33	-		
H	o-CH ₃ -ph	150-152	31	-	10,6 ₅	5
H	p-CH ₃ O-ph	155-156	30	-		
			33	-		
H	m-CH ₃ O-ph	143	33	-	10,4 ₅	5
H	o-CH ₃ O-ph	167,5-168	33	-		
H	p-HO-ph	239	34	-		
H	m-HO-ph	222	34	-	10,4 ₅	5
H	p-Cl-ph	177-178	35	-	10,0 ₆	5
H	m-Cl-ph	178-179	35	-	9,4 ₆	5
H	o-Cl-ph	134,5	36	-	9,7 ₅	5
H	p-Br-ph	171-173	37	-	10,1	5
H	m-Br-ph	180-182	37	-	9,4	5
H	o-Br-ph	124,5-125,5	37	-	9,7	5
H	p-O ₂ N-ph	228-229	30	-	8,6 ₅	5
H	m-O ₂ N-ph	246-248	30	-	8,9	5
H	o-O ₂ N-ph	182-183	30	-	9,8 ₆	5
H	p-(CH ₃) ₂ N-ph	199-200	30	-		
H	3-CH ₃ O-4-HO-ph	212	30	-		
H	Ph-CH=CH	150-151	34	-		
H		203	34	-		
H		177	38	-		
Ph	C ₂ H ₅	77,5-78,5	18	-		
Ph	n-C ₃ H ₇	99-100,5	18	-		
Ph	i-C ₃ H ₇	98-101	18	-		
Ph	Ph	169	18	-		
R ₁ + R ₂ = Fluorenyl		192	18	-		

* Ph = C₆H₅-, ph = C₆H₄-

Tabelle 1 c. Methylenverbindungen des Typs 2*



R ₁	R ₂	Fp (°C)	Lit.	pK _L -Werte		Lit.
				80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	
H	CH ₃	77-78	39	-	-	-
H	(CH ₃) ₂ CH	flüssig bei Zimmertemperatur	29	-	-	-
H	(CH ₃) ₃ C	62-64	29	-	-	-
R ₁ + R ₂ = -(CH ₂) ₅ -		173,5-174,5	40	-	-	-
H	Ph	84,5	41	-	-	-
H	<i>p</i> -CH ₃ -Ph	128-130	42	-	-	-
H	<i>m</i> -CH ₃ -Ph	133-134	43	-	-	-
H	<i>o</i> -CH ₃ -Ph	104-106	43	-	-	-
H	<i>p</i> -CH ₃ O-Ph	115	41	-	-	-
H	<i>o</i> -CH ₃ O-Ph	84-85,5	40	-	-	-
H	<i>p</i> -HO-Ph	188,5-189,5	40	-	-	-
H	<i>m</i> -HO-Ph	151,5-153	43	-	-	-
H	<i>p</i> -Cl-Ph	162-163	43	-	-	-
H	<i>m</i> -Cl-Ph	116-117	43	-	-	-
H	<i>o</i> -Cl-Ph	95-96	40	-	-	-
H	<i>p</i> -Br-Ph	163	42	-	-	-
H	<i>m</i> -Br-Ph	109,5-110	43	-	-	-
H	<i>o</i> -Br-Ph	90-90,5	43	-	-	-
H	<i>m</i> -J-Ph	107-108	43	-	-	-
H	<i>p</i> -O ₂ N-Ph	159-160	43	-	10,5	5
H	<i>m</i> -O ₂ N-Ph	104,5-105	40	-	-	-
H	<i>o</i> -O ₂ N-Ph	137,5-138	44	-	-	-
H	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-Ph	179-180	45	-	-	-
H	3-CH ₃ O-4-HO-Ph	133,5-134,5	40	-	-	-
H	Ph-CH=CH-	128	46	-	-	-
H		170-171,5	43	-	-	-
H		72,5-73	40	-	-	-
H		95-96	43	-	-	-
Ph	C ₂ H ₅	68	41	-	-	-
Ph	Ph	141	41	-	-	-
R ₁ + R ₂ = Fluorenyl		237,5	41	-	-	-

* Ph = C₆H₅-, ph = C₆H₄-

III. Die Lewis-Säure-Reaktion (Basenangriff am β-C-Atom)

Um das β-C-Atom der Lewis-Säuren L als Angriffspunkt der Base bei der Lewis-Säure-Reaktion nachzuweisen, wurden u. a. die UV-Spektren einer Reihe substituierter Methylenmeldrumsäuren des Typs 3 besonders eingehend untersucht⁶. In neutralem, absolutem Methanol zeigen die Verbindungen ein charakteristisches, individuelles Spektrum, welches dem Gesamtmolekül als Chromophor zugeschrieben werden muß. Das in absoluten Methylatlösungen erhaltene Spektrum läßt sich hingegen als eine Überlagerung der Spektren von Meldrumsäureanion (welches durch den Alkylsubstituenten nur wenig bathochrom verschoben ist) und den Absorptionsbanden der Restsysteme R₁ und R₂ interpretieren. Am Beispiel der *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (3; R₁ = H, R₂ = *p*-(CH₃)₂N-Ph-) läßt

sich die Superposition der UV-Absorptionsbanden von Dimethylanilin und Meldrumsäureanion im Lewis-Säure-Basen-Addukt besonders gut erkennen⁶: unter 30000 cm⁻¹ tritt in alkalischem Milieu keine nennenswerte Absorption auf, während in neutralem Milieu die *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure bei 22000 cm⁻¹ ein Hauptmaximum besitzt (Abb. 1).

Auch die magnetische Kernresonanz ist zum Nachweis der Lewis-Säure-Basen-Reaktion sehr gut geeignet. Während bei Verbindungen des Typs 3 (R₁ = H) in CD₃OD, CCl₄ oder CDCl₃ das Signal des olefinischen Protons (H = R₁) bei δ = 7 bis 9 ppm auftritt, verschwindet dieses Signal in alkalischem CD₃OD; statt dessen tritt ein Signal bei δ = 3,8 bis 5,5 ppm auf⁵, was dem Absorptionsbereich analoger Protonen in aliphatischen Äthern entspricht.

Bei Verbindungen, die besonders starke Lewis-Säure-Eigenschaften aufweisen, wie z. B. 2,2-Dichloräthyliden-

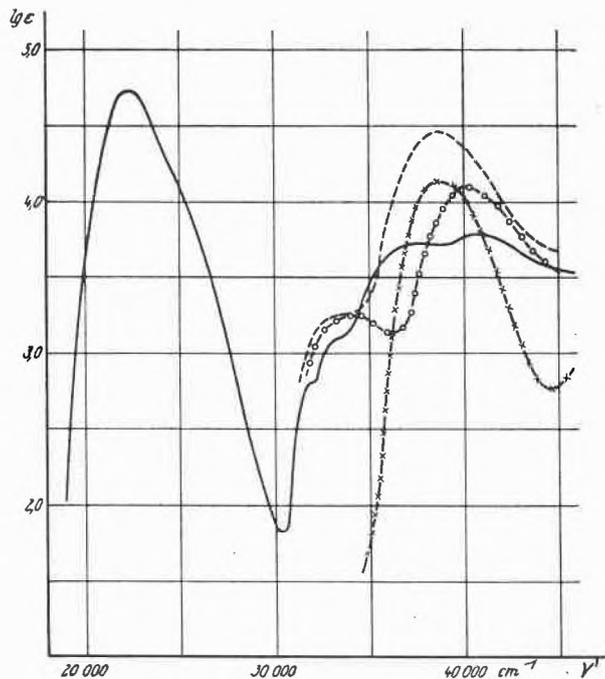


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum der *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure in neutralem und alkalischem Methanol^{5,6}

— *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (Neutralform)
 - - - *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (Methoxy-Additionsprodukt)
 ○ ○ ○ ○ Dimethylanilin
 × × × × Meldrumsäureanion

meldrumsäure (**3**, R₁ = CHCl₂, R₂ = H) oder *p*-Chlorbenzylidendimedon (**12**, R₁ = *p*-Cl-C₆H₄, R₂ = H), läßt sich die Lewis-Säure-Reaktion (Gl. 1) schon mit neutralem Methanol als Base beobachten^{16 a, 46 a}. Kernresonanzspektren dieser Verbindungen zeigen also schon in neutralem CD₃OD eine Verlagerung des Absorptionssignals des olefinischen Protons zu höherem Feld.

Die Temperaturabhängigkeit der Lewis-Säure-Basen-Reaktion liefert ebenfalls einen Beweis für den Basenangriff am β-C-Atom: Das Signal des olefinischen Protons organischer Lewis-Säuren (L: R₁ = H) in basischen Lösungsmitteln verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu höherem Feld⁴⁷. Die Tatsache, daß dieses Proton stets nur zu einem einzigen Signal Anlaß gibt, weist darauf hin, daß die Lewis-Säure-Basen-Reaktion rascher als die Kernspinrelaxation abläuft (siehe auch Kapitel IV).

Schließlich kann auch mittels präparativer Methoden das β-C-Atom als Zentrum des Basenangriffes nachgewiesen werden. Das Addukt aus Benzylidenmeldrumsäure (**3**; R₁ = H, R₂ = Phenyl) und Na-Methylat konnte isoliert und mit Methyljodid zum Substitutionsprodukt **17** umgesetzt werden³:

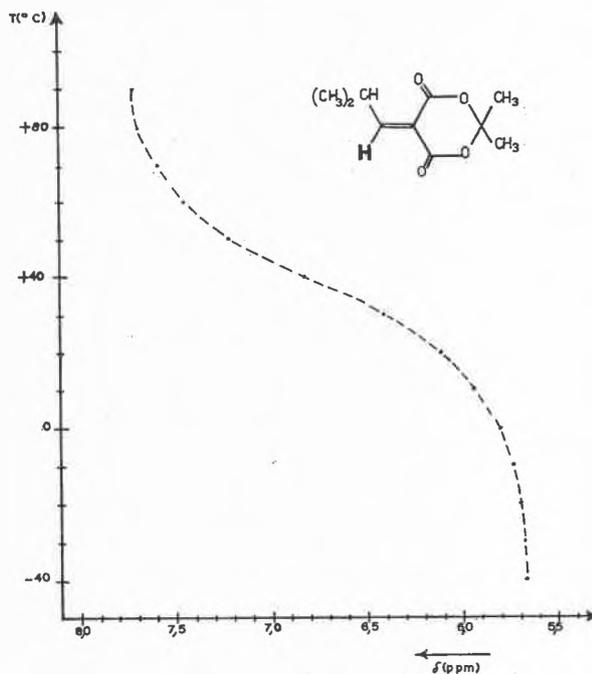
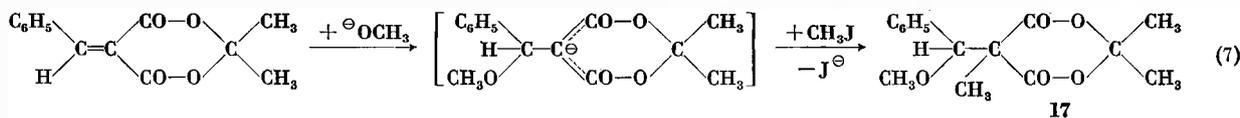
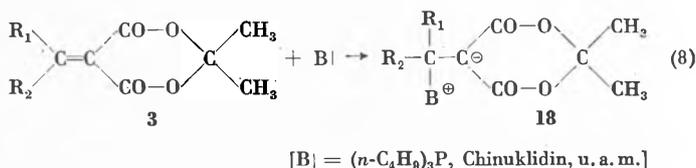


Abb. 2. Chemische Verschiebung des olefinischen Protons von Isobutylidenmeldrumsäure (**3**, R₁ = H, R₂ = *i*-Propyl) in Pyridin

Einen weiteren Beweis dieser Art liefert die Präparation der Anbadone **18** aus organischen Lewis-Säuren und tertiären Phosphinen bzw. zyklischen tertiären Aminen²:



Eine einwandfreie Strukturzuordnung dieser Anbadone konnte anhand des erhobenen Spektrenmaterials getroffen werden: im NMR-Spektrum (CDCl₃) verschwindet das Signal des olefinischen Protons der organischen Lewis-Säure, während im IR-Spektrum anstelle der Bande für die C=O-Valenzschwingung der Lewis-Säure die charakteristische breite Absorptionsbande des Meldrumsäureanions bei etwa 1600 cm⁻¹ auftritt; die UV-Spektren sind mit denen der Lewis-Säure-Basen-Addukte in alkalischem Methanol identisch².

IV. Messung der Aciditätskonstanten und Vergleich der Säurestärken

Der Neutralisationsreaktion einer Lewis-Säure L mit der dem Lösungsmittel korrespondierenden Base B[⊖] (vgl. Gl. 1 b) entspricht die Aciditätskonstante K_L

$$K_L = \frac{a_{(LB^{\ominus})}}{a_{(L)} \cdot a_{(B^{\ominus})}} \quad (9)$$

Sie kann durch pH-messende Verfahren nicht direkt bestimmt werden; der unmittelbaren Messung ist jedoch die scheinbare Aciditätskonstante K'_L zugänglich, welche definiert ist

$$K'_L = K_L \cdot I_{HB} = \frac{a_{(H^{\oplus})} \cdot a_{(LB^{\ominus})}}{a_{(L)}} \quad (10)$$

wobei $I_{HB} = a_{(H^{\oplus})} \cdot a_{(B^{\ominus})}$ das Ionenprodukt des Lösungsmittels bedeutet.

Zur Bestimmung der Aciditätskonstanten wurden sowohl optische wie auch elektrochemische Methoden herangezogen²⁵. Die optischen Methoden wurden in wasserfreiem und in wäßrigem Methanol angewandt: in wasserfreiem Methanol wurde nach der Methode von I. KOLTHOFF und L. GUSS⁴⁸ vorgegangen, bei der die Lewis-Säure, deren pK -Wert bestimmt werden soll, als Puffersubstanz dient. Es wird dabei das UV-Spektrum eines geeigneten Säure-Basen-Indikators (z. B. Bromphenolblau oder Bromkresolgrün) bei verschiedenen pH-Werten und bei variierenden Lewis-Säure-Konzentrationen aufgenommen. Auch in wäßrigem Methanol konnte durch Messung der Extinktion als Funktion der Zeit bei verschiedenen pH-Werten und Extrapolation auf den Extinktionswert zur Zeit $t = 0$ der pK'_L -Wert auf optischem Wege bestimmt werden.

Neben dieser Methode wurde hauptsächlich die potentiometrische Titration mit der Glaselektrode angewandt. Als Lösungsmittel dienten Wasser/Methanol-Mischungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse, da im reinen Wasser die meisten der untersuchten Verbindungen eine zu geringe Löslichkeit aufwiesen. Zu berücksichtigen waren dabei der Einfluß von zwei Zersetzungsreaktionen, nämlich die hydrolytische Spaltung der C=C-Doppelbindung («Retro-Knoevenagel-Reaktion»), die in Kapitel Va ausführlicher besprochen werden soll und die nur bei wenigen Verbindungen des Typs 3 – wo $R_1 = H$ und R_2 eine raumerfüllende Gruppe wie t -Butyl oder CCl_3 darstellt – auftretende Verseifung des Acylalringes (entsprechend X und Y). Diese Nebenreaktionen konnten durch geeignete Wahl der Titrierge-

schwindigkeit²⁵ weitgehendst ausgeschaltet werden. Zur Vermeidung der Hydrolyse wäre es am günstigsten, in möglichst hochkonzentriertem Methanol sehr rasch zu titrieren; dabei ist aber zu berücksichtigen, daß mit steigendem Methanolgehalt die Potentialeinstellung an der Glaselektrode immer langsamer erfolgt. Es wurde daher die optimale Titriergeschwindigkeit in 80 bzw. 99 Vol.-% Methanol durch Vorversuche mit Essigsäure ermittelt, nachdem gezeigt werden konnte, daß die Reaktion der Lewis-Säure L mit der korrespondierenden Base B^{\ominus} mit der Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen abläuft²⁵.

Zur Bestimmung des pK'_L -Wertes aus den Titrationskurven konnte mittels der Debye-Hückelschen Grenzbeziehung⁴⁹ die Gleichung $pK'_L = (pH)_{HAP} + 0,076$ ermittelt werden²⁵. Als Eichsubstanzen für die Elektrode dienten in 80 Vol.-% Methanol verschiedene Pufferlösungen, in 99 Vol.-% Methanol hingegen wurde vor und nach den Messungen die Titrationskurve von Salicylsäure aufgenommen, deren pK -Wert aus konduktometrischen Messungen bekannt ist⁵⁰.

Neben den Titrationen in 80 bzw. 99 Vol.-% Methanol wurden auch die pK'_L -Werte einiger Verbindungen in 9,1 Vol.-% Methanol bestimmt. Eine Auftragung der gemessenen Aciditätskonstanten gegen den Molenbruch von Methanol gestattet eine Extrapolation des pK'_L -Wertes auf reines Wasser.

Die auf diese Weise erhaltenen pK'_L -Werte zeigen, daß die untersuchten substituierten Methylenmeldrumsäuren des Typs 3 eine beträchtliche Acidität aufweisen²⁵. Tabelle 2 zeigt in übersichtlicher Form die gemessenen pK'_L -Werte einiger Lewis-Säuren in absolutem Methanol und als Vergleich die pK -Werte einiger Carbonsäuren im gleichen Lösungsmittel.

Tabelle 3 bringt die Zusammenstellung der pK'_L -Werte einiger organischer Lewis-Säuren, welche die Abhängigkeit des pK'_L von drei Faktoren – nämlich Lösungsmittel, Rest R_2 und Substituenten X und Y – zeigen soll.

Um die verschiedenen Änderungen der Acidität einiger Verbindungsklassen bei Variation des Lösungsmittels zu vergleichen, sind die pK'_L -Werte von typischen Vertretern in Abb. 3 gegen den Molenbruch von Methanol-Wasser-Mischungen aufgetragen⁵¹. Der pK_s -Wert der Carbonsäuren ändert sich am stärksten, und zwar nimmt

Tabelle 2. pK'_L -Werte einiger Lewis-Säuren und pK -Werte einiger Carbonsäuren in absolutem Methanol

Verbindungen	pK'_L	Lit.	Verbindungen	pK	Lit.
	9,4	25	CH ₃ COOH	9,65	48
	8,4	25	<i>p</i> -O ₂ N-ph-COOH	8,4	48
	9,2	25	Ph-COOH	9,4	50

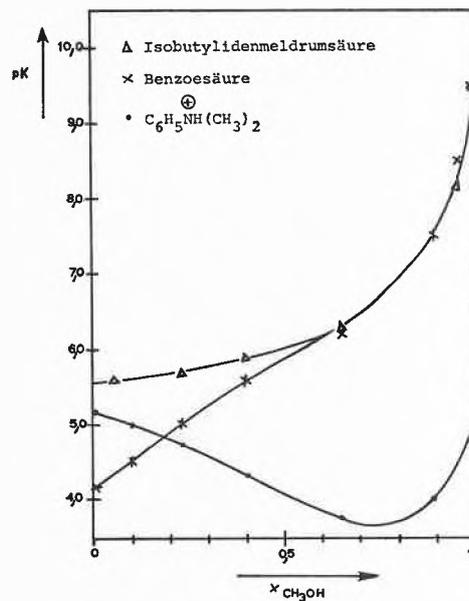
Tabelle 3. pK'_L -Werte einiger organischer Lewis-Säuren in Methanol/Wasser-Mischungen

Verbindung	pK'_L -Werte in 9,1% MeOH	80% MeOH	99% MeOH	Lit.
	5,6	6,3	8,2	25
	3,7	5,1	7,3	25
	-	-	10,5	5
	3,5	4,0	5,9	25
	5,4	6,0	7,95	25
	-	-	10,55	25
	-	-	8,37	6
	-	7,95	-	7
	-	7,0	-	8
	-	7,85	-	9

er mit steigendem Methanolgehalt zu. Im Falle der Aniliniumionen durchläuft die Kurve ein Minimum, während die Lewis-Säuren eine Art Mittelstellung einnehmen⁵¹. Diese Ergebnisse werden leicht interpretierbar, wenn man für die Lewis-Säure anstelle der direkt meßbaren pK'_L -Werte die Gleichgewichtskonstante K_L , welche der eigentlichen Lewis-Säure-Basen-Reaktion entspricht, betrachtet. Man erhält sie nach $pK_L = pK'_L + \log I_{HB}$, wobei I_{HB} wieder das Ionenprodukt des betreffenden Lösungsmittels darstellt⁵¹.

Die pK'_L -Werte für organische Lewis-Säuren in Wasser wurden durch Extrapolation von $x_{CH_3OH} = 0,043$ auf reines Wasser erhalten⁵¹. Die sich daraus ergebenden pK_L -Werte sind in Tabelle 4 den pK_s -Werten einiger Brönstedt-Säuren⁵² gegenübergestellt.

Es ergibt sich daraus, daß man die betrachteten Verbindungsklassen nach der Differenz der Logarithmen der Aciditätskonstanten in zwei Gruppen einteilen kann: die erste Gruppe umfaßt Verbindungen, bei deren Dissoziation die Zahl der elektrisch geladenen Partikel zunimmt; zu dieser Gruppe gehören Carbonsäuren und Phenole, oder allgemein: neutrale Brönstedt-Säuren. Bei der Aciditätsreaktion von Brönstedtschen Kationensäuren und elektrisch-neutralen Lewis-Säuren mit Anionenbasen bleibt jedoch die Zahl der elektrisch geladenen

Abb. 3. Acidität einiger Verbindungsklassen in Methanol/Wasser-Mischungen (pK'_L - und pK_s -Werte bei 25°C)

Partikel unverändert. Nach R. BELL⁵³ läßt sich die freie Standardenthalpie der Dissoziationsreaktionen in einen

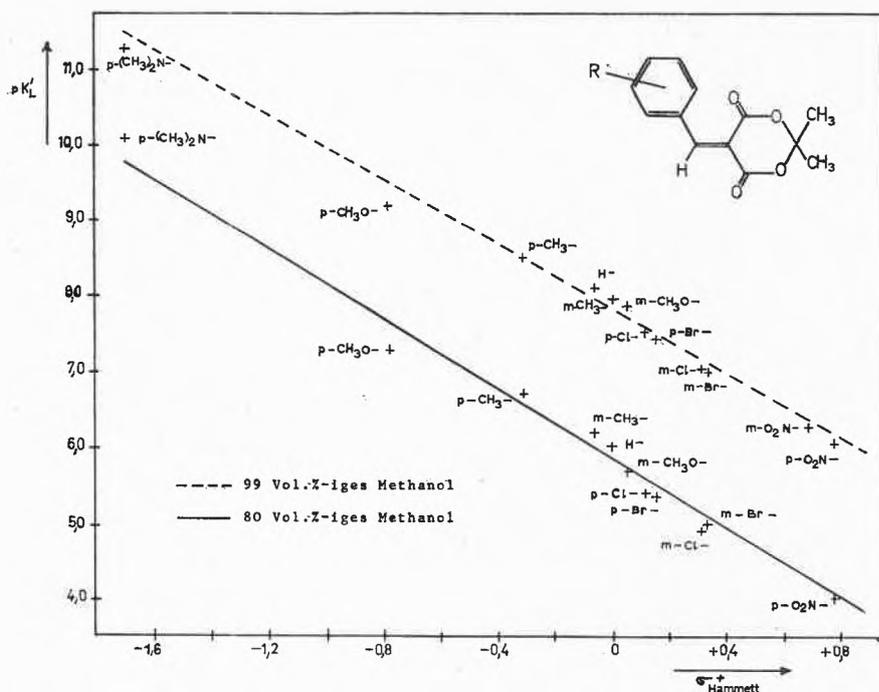
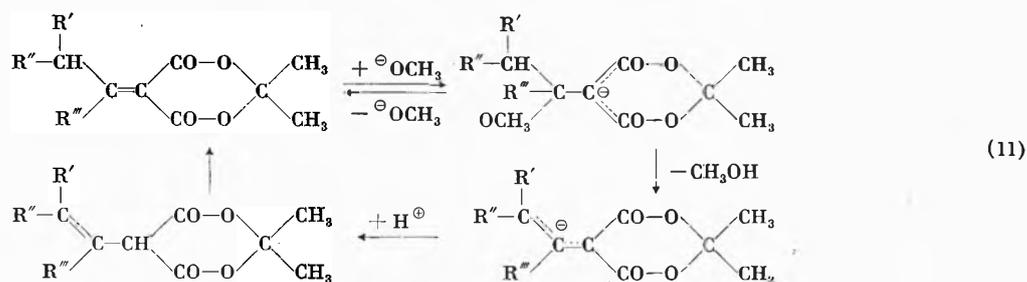


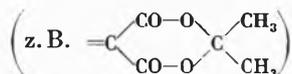
Abb. 4. pK'_L -Werte verschieden substituierter Benzylidenmeldrumsäuren und σ^+ -Hammett-Werte

chemischen und einen elektrostatischen Anteil aufteilen: der elektrostatische Anteil sollte für Brönstedt-Kationsäuren und elektrisch-neutrale Lewis-Säuren gleich null sein. Dieser Unterschied ist in Tabelle 4 gut zu erkennen: bei den Carbonsäuren ändert sich die Gleichgewichtskonstante um 4 bis 5,5 Zehnerpotenzen, während diese Änderung bei den anderen Gruppen nur 0 bis 2 Zehnerpotenzen beträgt⁵¹.

aktion auch noch eine Deprotonierung auftreten kann²³. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Säuren, die sowohl als Lewis-Säure als auch als Brönstedt-Säure reagieren können. Bei pH -Werten um den pK'_L -Wert liegen die deprotonierte Form und das Lewis-Säure-Basen-Addukt im Gleichgewicht vor²³. Das folgende Reaktionsschema scheint allgemein gültig zu sein:



Für ein und dasselbe System X, Y

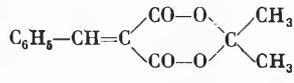
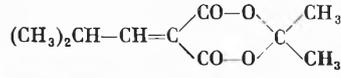


variieren die pK'_L -Werte je nach den Resten R_1 und R_2 über den gesamten pH -Bereich. Die substituierten Benzylidenmeldrumsäuren (3; $R_1 = H$, $R_2 = \text{Aryl}$) erfüllen, wie Abb. 4 zeigt⁶, sehr gut die Hammettsche Beziehung bei Verwendung der σ^+ -Werte⁵⁴.

Für einige Verbindungen des Typs 3 ($R_1 = H$, $R_2 = \text{Alkyl}$ oder $R_1 + R_2 = -(CH_2)_n-$) zeigte es sich, daß bei Vorhandensein eines H-Atoms am α -C-Atom des aliphatischen Restes neben der Lewis-Säure-Basen-Re-

Abgesehen von diesen auf Acidifizierung bestimmter Wasserstoffe beruhenden Fällen müssen allgemein organische Lewis-Säuren des Typs L dann auch als Brönstedt-Säuren reagieren können, wenn sie mit funktionellen Gruppen substituiert sind, welche acide H-Atome besitzen. Welche der beiden verschiedenartigen Säurefunktionen ausschließlich oder bevorzugt betätigt wird, hängt von deren relativen Stärken ab. Strukturelle Eigentümlichkeiten (Stabilisierung des Anions durch Konjugation) können von entscheidender Bedeutung sein: So reagiert z. B. *m*-Hydroxybenzylidenmeldrumsäure (3; $R_1 = H$, $R_2 = m\text{-OH-ph-}$) als Lewis-Säure ($pK'_L = 7,9$ in 99 volumprozentigem Methanol), die *p*-Hydroxybenzylidenmeldrumsäure, deren durch De-

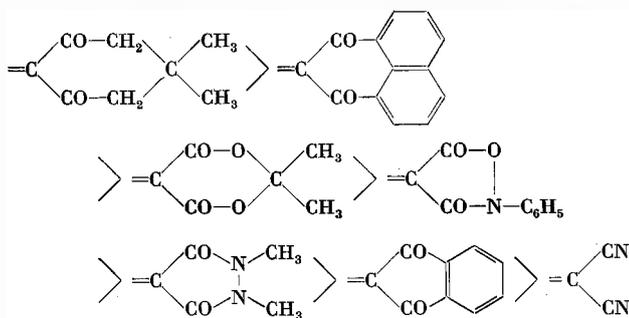
Tabelle 4. Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Acidi-tätsreaktion verschiedener Substanzklassen in Wasser und Methanol

Verbindung	Lösungsmittel		ΔpK
	H ₂ O	CH ₃ OH	
Lewis-Säuren ⁵¹	pK_L		
	-8,6*	-7,5	1,1
	-8,4*	-7,3	1,1
Brönstedt-Kationsäuren ⁵²	pK_s		
$C_6H_5NH_3^+$	4,62	5,80	1,2
$C_6H_5NH(CH_3)^+$	5,15	5,02	-0,1
Brönstedt-Neutralsäuren ⁵²	pK_s		
CH ₃ COOH	4,76	9,72	5,0
C ₆ H ₅ COOH	4,20	9,38	5,2
C ₆ H ₅ OH	9,9	14,0	4,1

* Unter Benutzung des auf reines Wasser extrapolierten pK_L -Wertes.

protonierung entstehendes Anion besonders resonanzstabilisiert ist, als Brönstedt-Säure ($pK_s = 9,4$ in 99-volumprozentigem Methanol)⁵.

Über den Einfluß der Substituenten X und Y auf die Säurestärke informiert Tabelle 3. Einen Anhalt über die Säurestärke einiger noch nicht dargestellter Systeme erhielten wir durch die Abschätzung der relativen Säurestärken mit Hilfe der HMO-Methode¹⁷. Als Korrelationsgröße diente die Differenz der π -Elektronenenergien ΔE_π der Lewis-Säure L und des Lewis-Säure-Basen-Addukts LB^{\ominus} ; dabei ergab sich folgende Reihenfolge (in abnehmender Säurestärke) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten:

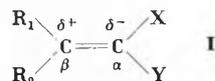


Während die oben beschriebenen pH-messenden Verfahren nur den scheinbaren pK_L' -Wert bestimmen lassen, führen geeignete kernresonanzspektroskopische Untersuchungen direkt zum Gleichgewicht (9). In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung (δ) des β -Protons von Isobutyridenmeldrumsäure

in Pyridin dargestellt (siehe oben). Diese Änderung von δ geht auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes (1a) zurück. Das in Abb. 2 dargestellte Kurvenbild ermöglicht somit die Berechnung der Gleichgewichtskonstante (9) für den gesamten Temperaturbereich. In Abhängigkeit von den Substituenten R₁ und R₂ liegen die Reaktionsenthalpien im Bereich von -11,5 bis -15,0 kcal/Mol, die Reaktionsentropien zwischen -44 und -50 cal/Grad · Mol¹⁶.

V. Reaktivität organischer Lewis-Säuren

Wie schon einleitend erwähnt, handelt es sich bei der diskutierten Verbindungsklasse um Systeme mit olefinischen C=C-Bindungen, welche durch zwei -M-effektive Gruppen X und Y in der angegebenen Weise polarisiert sind:



Die auf Grund der Ladungsverteilung bedingte Lewis-Säure-Natur dieser Äthylene spiegelt sich in charakteristischer Weise in ihrem reaktiven Verhalten.

a) Michael-Addition

Von α,β -ungesättigten Verbindungen des Typs L ist bekannt, daß sie unter den Bedingungen der Knoevenagel-Reaktion - unter welchen ihre Synthese aus Methylen- und Carbonylkomponenten erfolgt - oft mit einem weiteren Molekül der Methylenverbindung zu Michael-Additionsprodukten der allgemeinen Struktur M reagieren (vgl. Gl. 2). Diese Erscheinung kann dazu führen, daß bei der Synthese mancher substituierter Äthylene dieses Typs, welche einen besonders starken Lewis-Säure-Charakter erwarten lassen, die Lewis-Säure selbst gar nicht isoliert werden kann; man erhält hier unter den Bedingungen der Knoevenagel-Reaktion nur Umsetzungsprodukte aus 2 Molen Methylenkomponente und 1 Mol Carbonylverbindung. Diese Erscheinungen beobachtet man z. B. bei den Benzylidenderivaten des Dimedons 12 und des Perinaphthandion-1,3 13, für welche nach den obenerwähnten HMO-Rechnungen eine große Lewis-Säure-Stärke zu erwarten ist¹⁷.

Die Korrelation der mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen abgeschätzten relativen Säurestärken, welche $(\Delta E_\pi)_L$ proportional sein sollten, mit der Neigung der betreffenden Lewis-Säuren zur Michael-Addition ist in Tabelle 5 dargestellt. Wie daraus hervorgeht, entstehen bei der Umsetzung von Meldrumsäure mit Benzaldehyd die Lewis-Säure und das Michael-Additionsprodukt nebeneinander. Bei Verbindungen, welche eine geringere Acidität als Benzylidenmeldrumsäure erwarten lassen, treten keine nennenswerten Ausbeuten an Michael-Additionsprodukten auf, während man bei den Derivaten des Dimedons und des Perinaphthindandion-1,3, welche

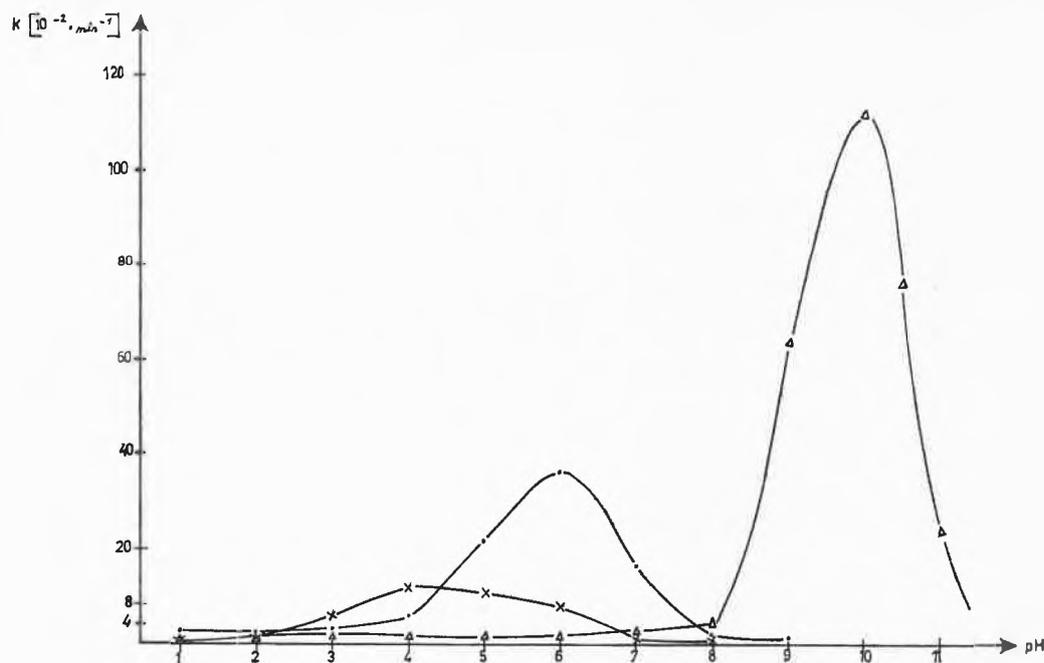


Abb. 5. pH-Abhängigkeit der Hydrolysenkonstante (25°C)

	pK'_L (10 Vol.-% MeOH)
× <i>p</i> -NO ₂ -Benzylidenmeldrumsäure	3,5 ₆
· Benzylidenmeldrumsäure	5,4
○ <i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-Benzylidenmeldrumsäure	9,4

Tabelle 5. Berechnete Aciditäten einiger organischer Lewis-Säuren und Bildung von Michael-Additionsprodukten bei der Umsetzung von aktiven Methylenverbindungen mit Benzaldehyd im Überschuss

Methylenkomponente	Berechnete Acidität der Lewis-Säure (ΔE_{π}) _L	Bildung von*
		Michael-Additionsprodukt
		Lewis-Säure
Dimedon (Dihydroresorcin)	1,3856	++ -
Perinaphthindandion-1,3	1,3938	++ -
Meldrumsäure	1,4277	+ +
Indandion-1,3	1,4370	- ++
Cyanessigester	1,4592	- ++
Malonsäuredinitril	1,4857	- ++

* ++ soll anzeigen, daß ausschließlich diese Verbindung isoliert wurde;
- gibt an, welche Verbindung im Reaktionsgemisch nicht auftritt.

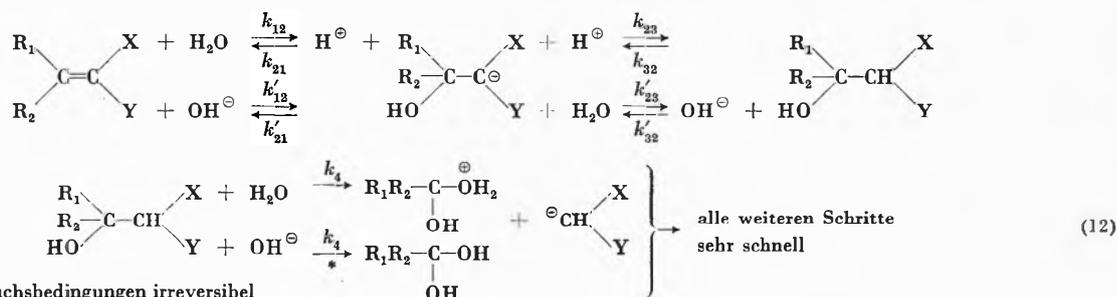
stärkere Lewis-Säuren als die entsprechend substituierten Methylenmeldrumsäuren sind^{16a}, bisher ausschließlich die Michael-Additionsprodukte isolieren kann¹⁷.

b) Retro-Knoevenagel-Reaktion

Wie schon in Kapitel IV erwähnt, tritt als Nebenreaktion bei der Addition von Basen an organische Lewis-Säuren in wässrigem Milieu die hydrolytische Spaltung der olefinischen Doppelbindung auf («Retro-Knoevenagel-Reaktion»), eine Reaktion, mit der sich bereits S. PATAI und Mitarbeiter^{55, 56} eingehend beschäftigt hatten.

Die Überprüfung der Verhältnisse bei den hier vorliegenden Lewis-Säuren zeigte, daß die Hydrolyse bei konstantem pH-Wert einem Gesetz erster Ordnung gehorcht, die Geschwindigkeitskonstante sich aber mit dem pH-Wert der Lösung ändert^{57, 58}.

Trägt man die Bruttogeschwindigkeitskonstante k gegen den pH-Wert auf, so erhält man eine Art Gaußscher Glockenkurve, deren Maximum recht genau mit dem pK'_L -Wert der entsprechenden Lewis-Säure zusammenfällt (Abb. 5); erwartungsgemäß stehen auch die Maximalgeschwindigkeiten der Hydrolyse mit den pK'_L -Werten in linearem Zusammenhang. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß die Hydrolysegeschwindigkeit sowohl von der Pufferkonzentration als auch der Ionenstärke der Lösung abhängt und daß eine allgemeine Basenkatalyse vorliegt⁵⁸.



* unter den Versuchsbedingungen irreversibel

Während der erste Weg (Weg A) entweder zu einem thermisch stabilen oder einem thermisch labilen Δ^1 -Pyrazolin führt, wobei letzteres unter Stickstoffabgabe über einen eventuell zwitterionischen Zwischenkörper in die Reaktionsprodukte zerfällt, soll bei der Konkurrenzreaktion (Weg B) die Bildung des Zwitterions direkt erfolgen; dieses soll sich dann zu den nachgewiesenen Endprodukten stabilisieren.

Um Klarheit in den tatsächlichen Ablauf der Reaktion zu bringen, wurden von F. NIERLICH⁶⁴ kinetische Messungen (durch manometrische Bestimmungen des freiwerdenden Stickstoffs) durchgeführt mit dem Ziel, am Beispiel der Umsetzung von Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = i$ -Propyl) mit Diazoessigester zu stickstofffreien Produkten die Aktivierungsparameter einer derartigen Reaktion zu erheben (Abb. 6A). Die dabei ermittelten Werte von $\Delta S^\ddagger = -40,7$ cal/Grad · Mol und $\Delta H^\ddagger = 8,3$ kcal/Mol paßten zwar in das Schema einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, für welche niedrige Aktivierungsenthalpien (8 bis 13 kcal/Mol) und stark negative Aktivierungsentropien (-34 bis -43 cal/Grad · Mol) kennzeichnend sind⁶⁵, doch konnte ein intermediäres Pyrazolin vorerst nicht nachgewiesen werden.

Kurz danach zeigte sich, daß bei genügend tiefen Temperaturen aus Diazoalkanen und geminal disubstituierten Olefinen des allgemeinen Typs L thermisch instabile Pyrazoline dargestellt werden können²⁹. Es war daher zu überprüfen, ob die Bildung stickstofffreier Produkte bei Zimmertemperatur über intermediäre Pyrazoline verläuft. Etwa zu gleicher Zeit berichteten auch J. BUS *et al.*⁶⁶ die Isolierung eines Pyrazolins bei der Umsetzung von Isopropylidenmalodinitril (**2**; $R_1 = R_2 = CH_3$) mit Diazomethan bei $-15^\circ C$, welches beim Erwärmen unter Bildung zweier stabiler Endprodukte (Olefin und Cyclopropan) Stickstoff abgab.

Die Messung der Bildungsgeschwindigkeit des aus Diazoessigester und Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = i$ -Propyl) darstellbaren Pyrazolins (Abb. 6B) führte zu denselben Aktivierungsparametern^{67a}, die F. NIERLICH⁶⁴ für die Bildung stickstofffreier Produkte aus denselben Ausgangsubstanzen ermittelt hat.

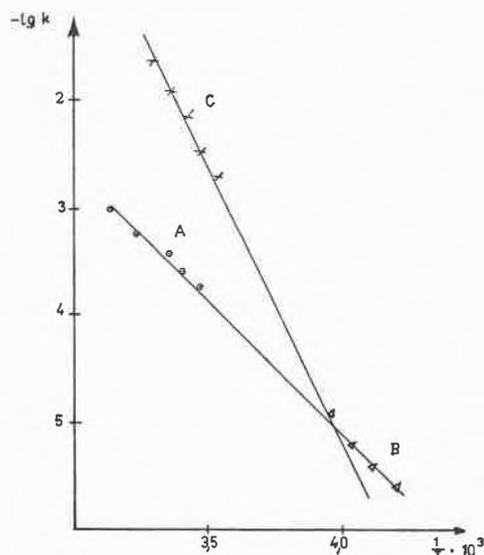


Abb. 6 Arrhenius-Diagramm der Reaktion A und ihrer Einzelschritte B, C

Die Thermolysegeschwindigkeit des thermisch labilen Pyrazolins konnte ebenfalls gemessen werden (Abb. 6C); bei Zimmertemperatur ist sie größer als die Bildungsgeschwindigkeit. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie konnte der Konzentrationsverlauf dieses intermediär auftretenden Pyrazolins direkt bestimmt werden^{67c}.

Damit ist gezeigt, daß die organischen Lewis-Säuren L, welche bezüglich ihres acidimetrischen Verhaltens eine extreme Stellung innerhalb der Klasse der Olefine einnehmen, bei der Reaktion mit Diazoalkanen wie andere Olefine Pyrazoline bilden, welche allerdings – wieder extrem – thermisch labil sind. Gleichzeitig wird durch diese Versuche die Gültigkeit des seinerzeit von W. G. YOUNG *et al.*⁶⁸ aufgestellten Mechanismus der Bildung stickstofffreier Produkte aus polaren Olefinen und Diazoalkanen über ein intermediäres Pyrazolin neuerlich bestätigt. Der oben diskutierte Konkurrenzmechanismus (Weg B) kann somit ausgeschlossen werden.

Während über den ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt dieser Reaktion – die 1,3-dipolare

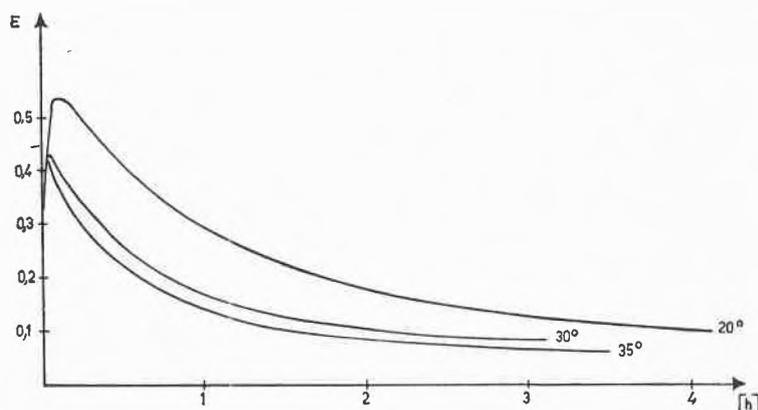
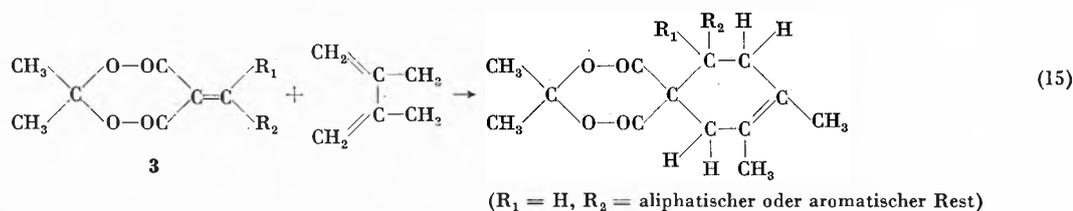


Abb. 7. Extinktionsverlauf des intermediären Pyrazolins während der Reaktion A in Di-n-butyläther

Addition – somit klare mechanistische Vorstellungen herrschen, ist der Mechanismus des zweiten Teilschrittes – die thermische Zersetzung des Δ^1 -Pyrazolins – noch nicht völlig geklärt. Es ist bekannt, daß die Bildung von Olefinen durch Thermolyse von Δ^1 -Pyrazolinen im Gegensatz zur Cyclopropanbildung streng stereospezifisch verläuft. Außerdem wird das Produktverhältnis Olefin/Cyclopropan in entscheidendem Maße durch die Substitution an den C-Atomen 3 und 5 des Pyrazolinringes bestimmt: Elektronenarmut am C-5 begünstigt die Olefinbildung, stark nukleophile Eigenschaften von C-3 dagegen die Cyclopropanbildung. Die Abhängigkeit des Pro-

Ausbeuten die entsprechenden zyklischen Reaktionsprodukte ergeben⁶⁹.

Alle diese Verbindungen stellen in der Reihe der organischen Lewis-Säuren schwache Lewis-Säuren dar. Dies findet in ihrer Reaktivität den entsprechenden Niederschlag: K. ALDER *et al.*⁶⁹ mußten die Synthesen stets im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen (170 bis 180°C) und Reaktionszeiten von 12 bis 24 Stunden durchführen. Im Gegensatz dazu lassen sich die stärkeren Lewis-Säuren **3** mit 2,3-Dimethylbutadien bereits bei 14stündigem Erhitzen auf 70°C in Ausbeuten bis zu 89% der Theorie umsetzen²⁶:



duktverhältnisses von der Polarität des Lösungsmittels läßt auf polare Übergangszustände bzw. Zwischenkörper schließen. Offen bleibt aber die Frage, ob die Olefin- und Cyclopropanbildung über dieselben aktivierten Komplexe ablaufen und ob diese stickstofffrei sind^{67d}.

Die Klärung des Mechanismus der Bildung von Cyclopropanen aus Olefinen und Diazoalkanen war auch von einem gewissen theoretischen Interesse. Die Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen hatte zum Test einer quantenchemischen Methode gedient, welche den tatsächlich eingeschlagenen Weg bei Konkurrenzreaktionen vorherzusagen gestattet^{68a}. Obgleich den Berechnungen die Vorstellungen des Weges B zugrunde gelegt wurden, konnten in nahezu 100 Beispielen gute Ergebnisse erzielt werden; dies dürfte darauf zurückgehen, daß die bei den Berechnungen benutzten Modelle auch die thermodynamische Stabilität des Δ^1 -Pyrazolins und des Zwitterions berücksichtigen.

e) Diensynthesen

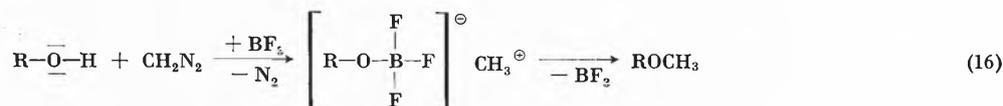
Umsetzungen von Systemen des allgemeinen Typs **L** mit 1,3-Dienen sind schon seit langem in der Literatur bekannt und wurden z. B. von K. ALDER und H. F. RICKERT⁶⁹ eingehend auf ihre präparativen Möglichkeiten untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die C=C-Doppelbindungen in den α,β -ungesättigten Derivaten des Malonsäurediäthylesters **1**, des Malodinitrils **2**, des Cyanessigesters (**L**; X = -COOEt, Y = -CN) sowie des Acetessigesters (**L**; X = -COCH₃, Y = -COOEt) die verschiedensten 1,3-Diene nach dem Schema der Diels-Alder-Synthese addieren und dabei in hervorragenden

Diels-Alder-Reaktionen gelingen bekanntlich dann besonders gut, wenn ein elektronenreiches 1,3-Dien an eine elektronenarme dienophile Verbindung addiert wird. Dies zeigt sich auch in der von uns untersuchten Reaktion (15) deutlich: die ausgeprägte Strukturabhängigkeit der Säurestärke von organischen Lewis-Säuren des Typs **3** geht Hand in Hand mit der dienophilen Reaktivität der olefinischen C=C-Bindung. So erzielt man unter den o. a. Reaktionsbedingungen (70°C) mit substituierten Methyleneledrumsäuren **3** von pK'_L -Wert 8,3 oder größer keine Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien, mit Isobutylydenledrumsäure (**3**; R₁ = H, R₂ = *i*-Propyl; pK'_L = 8,2) gelingt die Reaktion in 40prozentiger Ausbeute, während mit organischen Lewis-Säuren vom pK'_L -Wert 7,9 und kleiner die Umsätze in der Regel zwischen 70% und 80% liegen²⁶.

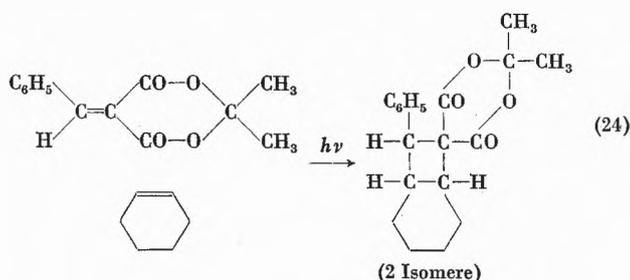
Diese Reaktivitätsunterschiede finden sich auch in der Reihe der am Phenylring substituierten Benzylidenledrumsäuren (**3**; R₁ = H, R₂ = ph-X). Durch elektronenanziehende Gruppen (X = O₂N, Halogene) werden die pK'_L -Werte (vgl. Tabelle 1 a) genügend erniedrigt, daß die Reaktion unter den genannten milden Bedingungen glatt abläuft, während Donatorsubstituenten [X = *o,p*-CH₃⁻, *o,p*-CH₃O⁻, *p*-(CH₃)₂N⁻] die pK'_L -Werte so sehr erhöhen, daß sie unterbleibt.

f) Katalytische Wirkungen

Von den starken anorganischen Lewis-Säuren AlCl₃, BF₃ usw. ist seit langem eine ausgeprägte katalytische Wirkung auf die verschiedensten Reaktionen bekannt⁷⁰, wie z. B. die Methylierung von Alkoholen⁷¹



Stehen strukturelle Eigentümlichkeiten der Substituenten R_1 und R_2 dieser Verschiebung der Doppelbindung im Wege, so kommt bei Anwesenheit geeigneter Olefine die photochemische C_4 -Co-Cycloaddition zum Zuge. So sind die Umsetzungen (21) und (23) auch im Lösungsmittel Cyclohexen die Hauptreaktionen der eingesetzten Lewis-Säuren; Benzylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = Phenyl$) hingegen reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Cyclohexen zu den beiden stereoisomeren Cyclobutanen⁷⁵:



In allen drei Reaktionen (21), (23) und (24) werden außerdem durch die jeweilige Alkylidenmeldrumsäure **3** Dimerisierungen des Cyclohexens sensibilisiert.

Literaturverzeichnis

1. J. BJERRUM, *Angew. Chem.* 63 (1951) 527.
2. P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 100 (1969) 576.
3. G. SWOBODA, J. SWOBODA und F. WESSELY, *Mh. Chem.* 95 (1964) 1283.
4. J. SWOBODA, J. DERKOSCH und F. WESSELY, *Mh. Chem.* 91 (1960) 188.
5. P. SCHUSTER, O. E. POLANSKY und F. WESSELY, *Tetrahedron* 1966, Suppl. 8, Part II, 463.
6. P. SCHUSTER, *Österr. Chem.-Ztg.* 68 (1967) 8, 252.
7. P. MARGARETHA, P. SCHUSTER und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 99 (1968) 601.
8. P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 99 (1968) 2534.
9. P. MARGARETHA, F. P. SCHMOOK, H. BUDZIKIEWICZ und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 99 (1968) 2539.
10. O. E. POLANSKY und P. SCHUSTER, *Mh. Chem.* 92 (1961) 281.
11. P. FRIEDLÄNDER und J. NEUDÖRFER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 30 (1897) 1082.
12. A. BAeyer, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 16 (1883) 2197.
13. A. ANDREASCH und A. ZIPSER, *Mh. Chem.* 25 (1904) 174.
14. P. SCHUSTER, O. E. POLANSKY und F. WESSELY, *Mh. Chem.* 95 (1964) 53.
15. W. FREIESLEBEN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 576.
16. P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY, *Tetrahedron Letters*, im Druck.
- 16a. P. MARGARETHA und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.*, in Vorbereitung.
17. P. SCHUSTER und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 99 (1968) 1234.
18. G. A. BIHLMAYER, F. J. KUNZ und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 97 (1966) 1293.
19. F. KUNZ, Diss. Universität Wien 1967, S. 29 ff.
20. F. J. KUNZ und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 100 (1969) 95.
21. L. CLAISEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26 (1893) 2729.
22. G. A. BIHLMAYER, G. DERFLINGER, J. DERKOSCH und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 98 (1967) 564.
23. J. LEITICH, P. SCHUSTER und A. EITEL, *Tetrahedron* 23 (1967) 2221.
24. F. P. SCHMOOK und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.*, im Druck.
25. P. SCHUSTER, A. STEPHEN, O. E. POLANSKY und F. WESSELY †, *Mh. Chem.* 99 (1968) 1246.
26. F. J. KUNZ und O. E. POLANSKY, *Mh. Chem.* 100 (1969) 920.
27. F. J. KUNZ, unveröffentlicht.
28. F. P. SCHMOOK, unveröffentlicht.
29. H. KISCH, O. E. POLANSKY und P. SCHUSTER, *Tetrahedron Letters* 10 (1969) 805.
30. A. ARENS, B. ARENS und G. VANAGS, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* 135 (1960) 320; cf. *Chem. Abstr.* 55 (1961) 11374 g.
31. D. RADULESCU und M. IONESCU, *Chem. Zbl.* 1924 (II/2), 2844.
32. M. V. IONESCU und ST. SECAREANU, *Chem. Zbl.* 1927 (II/1) 71.
33. V. PETROW, J. SAPER und B. STURGEON, *J. Chem. Soc.* 1949, 2137.
34. ST. V. KOSTANECKI und L. LACZKOWSKI, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 30 (1897) 2142.
35. M. V. IONESCU, *Bull. Soc. Chim. France* 47 (1930) 4, 212.
36. R. ROBINSON und A. ZAKI, *J. Chem. Soc.* 1927, 2488.
37. A. STEPHEN, unveröffentlicht.
38. NG. PH. BUU-HOI, NG. HOAN und D. LAVIT, *J. Chem. Soc.* 1950, 2132.
39. G. J. ÖSTLING, *Chem. Zbl.* 1921 (I) 613.
40. B. B. CORSON und R. W. STOUGHTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 50 (1928) 2828.
41. G. CHARLES, *C. R. Acad. Sci.* 1963, 1564.
42. J. ZABICKY, *J. Chem. Soc.* 1961, 683.
43. H. G. STURZ und C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2949.
44. G. HELLER und P. WUNDERLICH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 47 (1914) 1621.
45. F. SACHS und W. LEWIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 35 (1902) 3577.
46. F. W. HINRICHSSEN und O. LOHSE, *Ann. Chem.* 336 (1904) 329.
- 46a. P. MARGARETHA, *Mh. Chem.*, im Druck.
47. P. MARGARETHA, J. LEITICH und O. E. POLANSKY, *Tetrahedron Letters* 1969, 4429.
48. I. KOLTHOFF und L. GUSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 2516.
49. G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 162.
50. H. GOLDSCHMIDT und H. AARFLOT, *Z. physik. Chem.* 117 (1925) 317.
- H. GOLDSCHMIDT und E. MATHIESEN, *Z. physik. Chem.* 119 (1926) 453.
- H. GOLDSCHMIDT und F. AAS, *Z. physik. Chem.* 112 (1924) 429.
- H. GOLDSCHMIDT und P. DAHL, *Z. physik. Chem.* 114 (1925) 1.
51. P. SCHUSTER, Diss. Universität Wien 1966, S. 132 ff.
52. LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, Band II/7, S. 839 ff. (System-Nr. 2781).
53. R. BELL, *The Proton in Chemistry*, 1. Auflage, Methuen, London 1959, S. 46.
54. H. BROWN und Y. OKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 4979.
55. S. PATAI *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1961, 683, und 1962, 731.
56. S. PATAI und Z. RAPPOPORT, *J. Chem. Soc.* 1962, 383 und 392.
57. P. SCHUSTER, Diss. Universität Wien 1966, S. 61 ff.
58. P. MARGARETHA, Diss. Universität Wien 1969, S. 57 ff.
59. A. STEPHEN und F. WESSELY, *Mh. Chem.* 98 (1967) 184.
60. E. BALTAZZI, *Quart. Rev.* 9 (1955) 162.
61. F. D. POPP und A. CATALA, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2738.
62. A. MUSTAPHA und F. M. HILMY, *J. Chem. Soc.* 1952, 1434.
63. G. SWOBODA, A. EITEL, J. SWOBODA und F. WESSELY, *Mh. Chem.* 95 (1964) 1355.
64. F. NIERLICH, Diss. Universität Wien 1967, S. 67 ff.
65. R. HUISGEN, H. STANGL, H. J. STURM und H. WAGENHOFER, *Angew. Chem.* 73 (1961) 170.
66. J. BUS, H. STEINBERG und TH. J. DE BOER, *Mh. Chem.* 98 (1967) 1155.
67. H. KISCH, Diss. Universität Wien 1969, a) S. 45, b) S. 54, c) S. 47, d) S. 65.
68. W. G. YOUNG, L. J. ANDREWS, S. L. LINDENBAUM und S. J. CRISTOL, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1944) 810.
- 68a. O. E. POLANSKY und P. SCHUSTER, Abschätzung relativer freier Aktivierungsenthalpien mittels der HMO-Methode, in *Chemische Elementarprozesse*, herausgegeben von H. HARTMANN, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968, S. 290 ff. O. E. POLANSKY, *Int. J. Quant. Chem.* 1, Suppl. (1967) 285.
69. K. ALDER und H. F. RICKERT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 72 (1939) 1983.
70. E. MÜLLER, *Fortschr. chem. Forsch.* 7 (November 1966).
71. HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band VI/3, Verlag Thieme, Stuttgart 1965, S. 37.
72. HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band VI/3, Verlag Thieme, Stuttgart 1965, S. 435.
73. F. NIERLICH, Diss. Universität Wien 1967, S. 87.
74. F. J. KUNZ, unveröffentlicht.
75. J. LEITICH und H. PARTALE, unveröffentlicht.