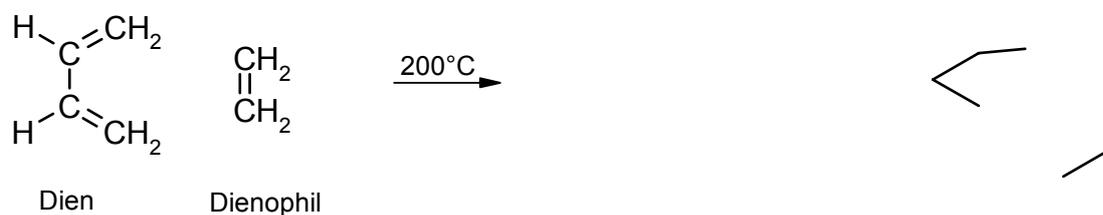


Vorlesung 29

Diels-Alder-Reaktionen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 632 Mitte -639 Mitte, 4. Aufl., S. 703 unten -712 Mitte; Hart, S. 115-116; Buddrus, S. 320-325)

Die „aromatische Stabilisierung“ von cyclisch konjugierten π -Systemen mit sechs Elektronen stabilisiert auch den Übergangszustand von Diels-Alder-Reaktionen.

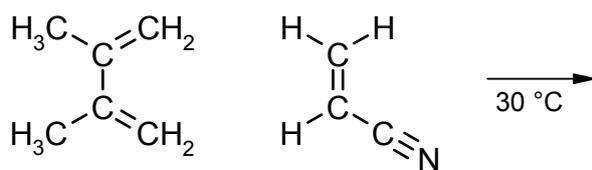
Die Diels-Alder-Reaktion, bei der ein Dien mit einem Dienophil (Alken oder Alkin) unter Bildung eines sechsgliedrigen Rings reagiert, ist der wichtigste Vertreter der Gruppe der Cycloadditionsreaktionen. Häufig werden die beiden neuen σ -Bindungen gleichzeitig geknüpft: Man spricht von einem konzertierten Reaktionsverlauf.



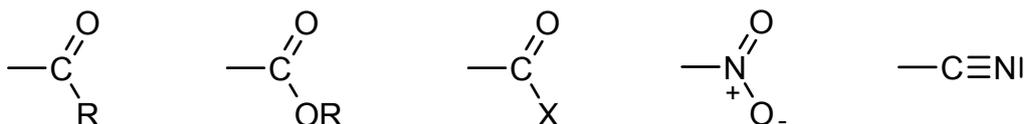
Cycloaddition bezeichnet eine Reaktion, bei der zwei (oder mehr) ungesättigte Moleküle sich unter Bildung eines cyclischen Addukts vereinen. Hierbei werden neue σ -Bindungen gebildet, während die Zahl der π -Bindungen abnimmt.

Charakteristika von Diels-Alder-Reaktionen:

Erleichterung durch *Elektronenakzeptoren im Dienophil* und durch *Elektronendonoren im Dien*.

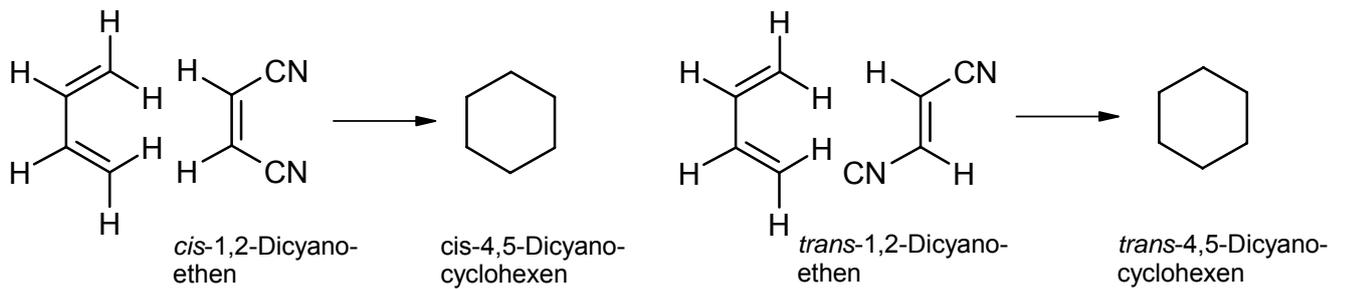


Als Elektronenacceptoren haben Sie in Vorlesung 27 beispielsweise die Gruppen

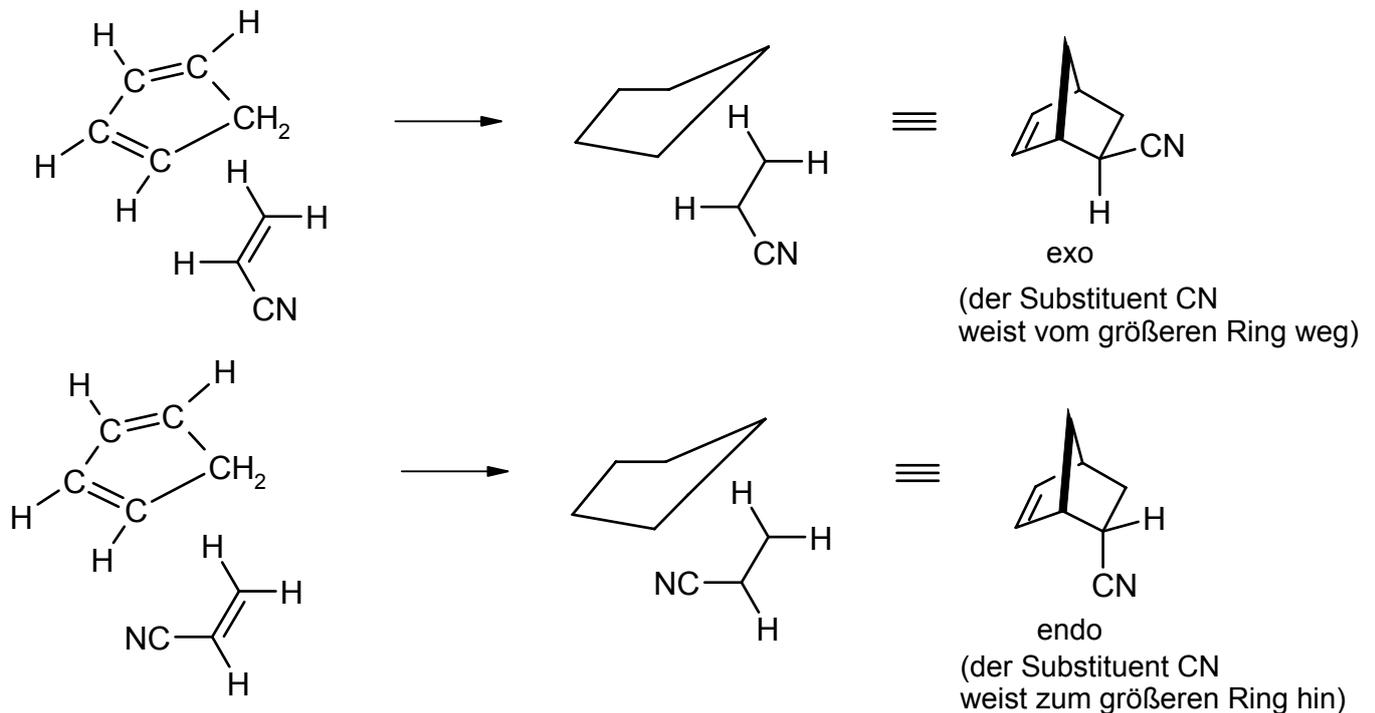


kennengelernt, in denen das Strukturelement $-X=Y$ vorliegt, wobei Y ein elektropositives Element ist.

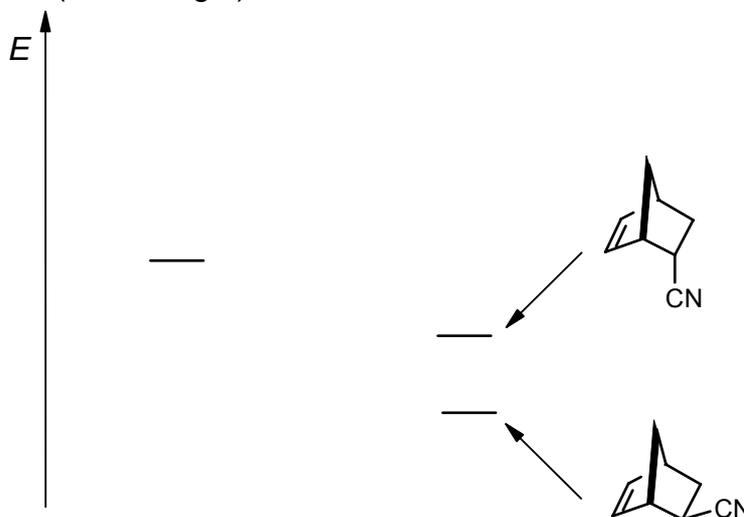
cis-Stereospezifität: Die Konfiguration der Reaktanten bleibt im Cycloaddukt erhalten.



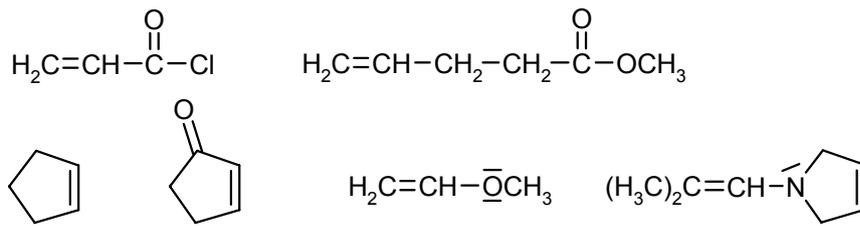
endo-Regel



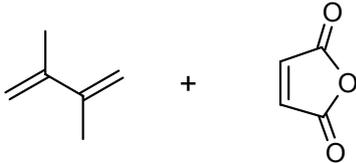
Die Bildung des thermodynamisch weniger günstiger *endo*-Produkts erfolgt im Allgemeinen rascher (Alder-Regel).



Übung A29-1. Welche der folgenden Verbindungen sind reaktive Dienophile bei Diels-Alder Reaktionen mit 1,3-Butadien?



Übung A29-2. Formulieren Sie das Produkt folgender Diels-Alder-Reaktion!



Übung B29-1. Formulieren Sie die Produkte folgender Diels-Alder-Reaktionen!



Übung B29-2. *cis*-Penta-1,3-dien ist bei Diels-Alder-Reaktionen viel weniger reaktiv als *trans*-Penta-1,3-dien. Begründen Sie!

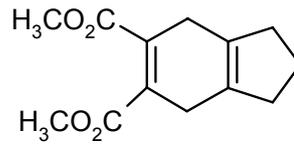
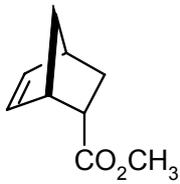
Übung A29-3. Wie würden Sie die folgenden Verbindungen durch Diels-Alder-Reaktionen herstellen?



Übung B29-3. Wie würden Sie die folgenden Verbindungen durch Diels-Alder-Reaktionen herstellen?

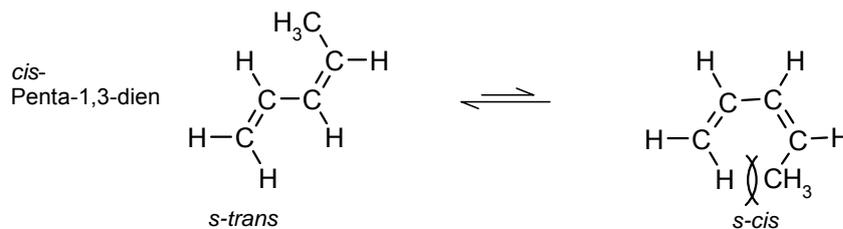
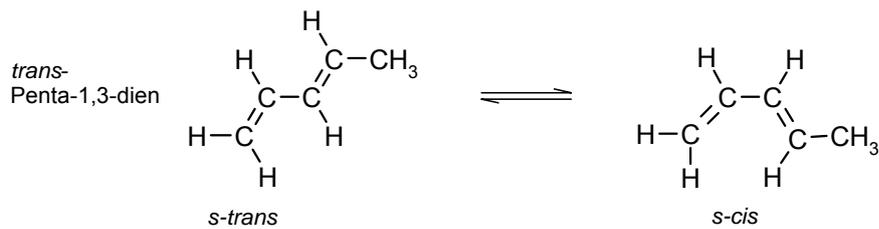


Lösungen zu Übung B29-1:



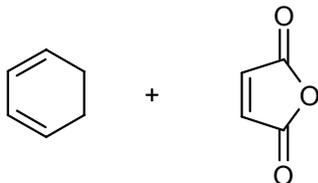
Lösung zu Übung B29-2:

Für das Eintreten einer Diels-Alder-Reaktion muss die *s-cis*-Konformation des 1,3-Diens vorliegen. Aus sterischen Gründen liegt diese beim *trans*-Penta-1,3-dien in höherer Konzentration vor.



Lösungen zu Übung B29-3:

a)



b) Dimer von Buta-1,3-dien