

addukt (analog (3a), d.h. mit N-CH₃ statt N-C₆H₅) schmilzt bei 134 bis 135 °C; ³¹P-Signal (CDCl₃): +60,3 ppm. Bei der Hydrolyse mit Dioxan/Wasser erhält man mit 43 % Ausbeute das gleiche Phosphinoxid (5), das aus (3a) entsteht. Die 1,3-Dipolare Cycloaddition des 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxids (9) an Äthylcrotonat bei 100 °C ist 43-mal rascher als die des C,N-Diphenyl-nitrons (1) [8]. Mit (2a) vereinigt sich (9) jedoch langsamer als (1); nach einer Woche in Benzol bei Raumtemperatur isoliert man 73 % (10a), Fp = 146–147 °C, ³¹P-Signal (CDCl₃): +56,4 ppm.

Die Hydrolyse von (10a) in siedendem Dioxan/Wasser ist mit Rückspaltung verbunden: neben (9) treten 78 % Methyl-diphenylphosphin-oxid auf, als Hydrolyseprodukt von (2a) bekannt. Erhitzt man (10a) in Gegenwart von Benzaldehyd in wasserfreiem Äthanol, dann entsteht auf dem von Trippett und Walker [7] beschriebenen Weg Diphenyl-(1,2-diphenyl-äthyl)phosphin-oxid (5) mit 48 % Ausbeute.

Das N-Oxid (9) bleibt bei dreitägigem Kochen mit Benzyliden-triphenylphosphoran (2c) in Benzol zu 70 % unverändert. 81 % des verbrauchten (9) treten als farbloses Cycloaddukt (10b) auf, Zers.-P. = 150–152 °C; NMR (CDCl₃): τ = 5,24 und 5,80 (2 tert. H, q); J-Werte: 5,4, 15,0 und 15,5 Hz. ³¹P-Signal (CDCl₃): + 50,9 ppm.

Eingegangen am 28. März 1967 [Z 480]

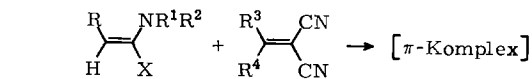
[*] Dipl.-Chem. J. Wulff und Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

- [1] R. Huisgen u. J. Wulff, Tetrahedron Letters 1967, 917.
[2] H. J. Bestmann u. H. Kunstmann, Angew. Chem. 78, 1059 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).
[3] Zur Klassifizierung der 1,3-Dipole: R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).
[4] E. Fluck: Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie. Springer, Berlin 1963, S.197.
[5] G. Wittig u. H. Pommer, DBP 1003 730 (BASF); Chem. Abstr. 53, 16063 (1959).
[6] L. Horner u. P. Beck, Chem. Ber. 93, 1371 (1960).
[7] S. Trippett u. D. J. Walker, Chem. Commun. 1965, 106.
[8] H. Seidl, Dissertation, Universität München, 1964, S. 50.

Stabile 1,4-Dipole aus Ketenacetalen und 1,1-Äthylen-dicarbonitrilen^[*]

Von R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller^[*]

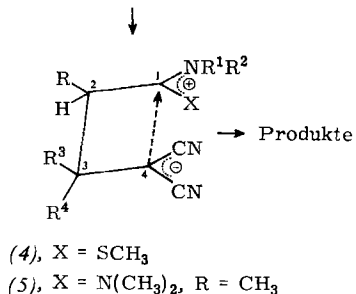
Elektronenreiche Olefine liefern mit elektronenarmen Olefinen 1:1- und 1:2- oder 2:1-Cycloaddukte (vier- bzw. sechsgliedrige Ringe); Synchron- oder Zweistufenprozeß sind die mechanistischen Alternativen^[2]. Bei der Umsetzung von Keten-S,N-acetalen (1) und Ketenaminalen (2) mit 1,1-Äthylen-dicarbonitrilen (3) ist es uns erstmals gelungen, 1,4-Dipole (4) und (5) abzufangen und ihre Eigenschaften zu untersuchen.



(1), X = SCH₃ (3)

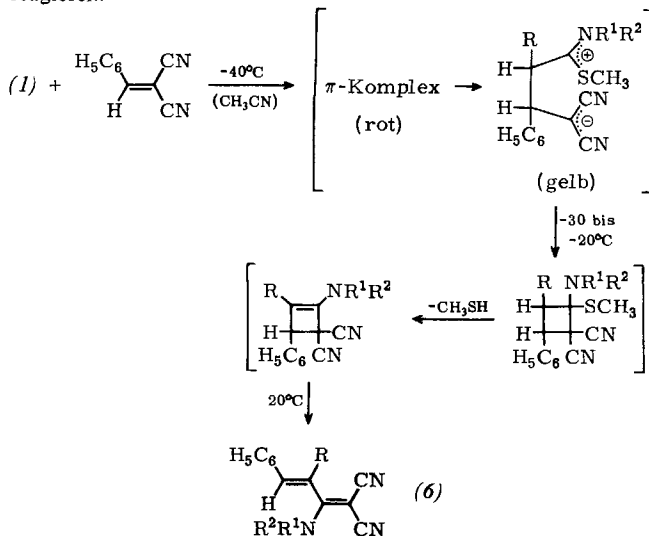
(2), X = N(CH₃)₂, R = CH₃

R = H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, C₆H₅
R¹ + R² = (CH₂)₂₋₄
R³ = C₆H₅, p-O₂N-C₆H₄, CF₃, CN
R⁴ = H, CF₃, CN

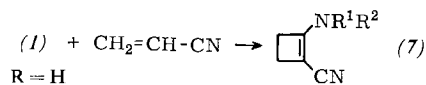


Versetzt man Lösungen von Äthylen-tetracarbonitril in Acetonitril bei ca. –50 °C mit (1) oder (2), so tritt augenblicklich eine tiefblaue Färbung auf (Bildung von π-Komplexen). Bei Temperaturerhöhung auf –20 bis 10 °C verschwindet die blaue Farbe, und es kristallisieren gelbe Verbindungen aus,

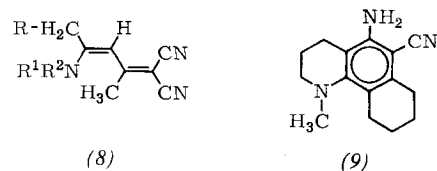
die bei Raumtemperatur abgesaugt und zur Reinigung mit Äther gewaschen werden. Nach den Elementaranalysen handelt es sich um 1:1-Addukte. Ihre Struktur als 1,4-Dipole (4) und (5), R³ = R⁴ = CN, folgt aus den IR-Spektren (in Hostafflonöl; ν C≡N: 2110, 2170 cm⁻¹; ν C=N: 1580–1610 cm⁻¹) und aus den NMR-Spektren (in flüssigem SO₂)^[**]. Besonders stabil sind die aus (1) und p-Nitrobenzyliden-malonsäuredinitril oder 2,2-Bistrifluormethyl-1,1-äthylen-dicarbonitril erhaltenen orangefarbenen bzw. gelben 1,4-Dipole. Im Gegensatz zu den übrigen 1,4-Dipolen, die sich nur bei –20 bis –40 °C aufbewahren lassen, sind sie bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar, z. T. zersetzen sie sich erst bei 60 bis 80 °C. Die bei den Umsetzungen von (1) mit Benzyliden-malonsäuredinitril anfallenden gelben kristallisierten 1,4-Dipole sind so instabil, daß sie mit einer Ausnahme [(4): R = CH₃, R¹ + R² = (CH₂)₄, R³ = C₆H₅, R⁴ = H] beim Versuch, sie zu isolieren, sofort zu den Butadien-Derivaten (6) weiterreagieren.



Bei der Einwirkung von Acrylnitril auf (1) haben wir keine 1,4-Dipole nachweisen können; isoliert wurden die Cyclobutene (7).



Isopropyliden-malonsäuredinitril (3), R³ = R⁴ = CH₃, reagiert mit (1) nicht zu 1,4-Dipolen, sondern wird an einer der aktivierten Methylgruppen substituiert und liefert so die Butadien-Derivate (8). Nach demselben Schema entsteht aus



Cyclohexyliden-malonsäuredinitril und (1), R=CH₃, R¹ + R² = (CH₂)₃, das Octahydrobenzo[h]chinolin (9), Fp = 119 bis 120 °C.

Eingegangen am 8. März 1967 [Z 474]

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. W. Elser und
Dipl.-Chem. H.-J. Müller
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Ein intramolekularer Charge Transfer würde die Farbe verständlich machen.

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

[2] Vgl. u.a. J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 84, 2210 (1962); R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964). St. Proskow, H. E. Simmons u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 88, 5254 (1966).