

addukt (analog (3a)), d.h. mit $\text{N}-\text{CH}_3$ statt $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ schmilzt bei 134 bis 135 °C; ^{31}P -Signal (CDCl_3): +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), $\text{Fp} = 146\text{--}147^\circ\text{C}$, ^{31}P -Signal (CDCl_3): +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 (CDCl_3): $\tau = 5,24$ und 5,80 (2 tert. H, q); J-Werte: 5,4, 15,0 und 15,5 Hz. ^{31}P -Signal (CDCl_3): +50,9 ppm.

Eingegangen am 28. März 1967 [Z 480]

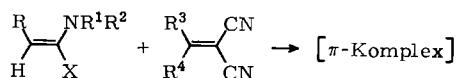
[*] Dipl.-Chem. J. Wulff und Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

- [1] R. Huisgen u. J. Wulff, *Tetrahedron Letters* 1967, 917.
- [2] H. J. Bestmann u. H. Kunstmüller, *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 1003730 (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^[1]

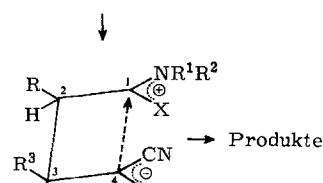
Von R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller [*]

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

(2), X = N(CH₃)₂, R = CH₃

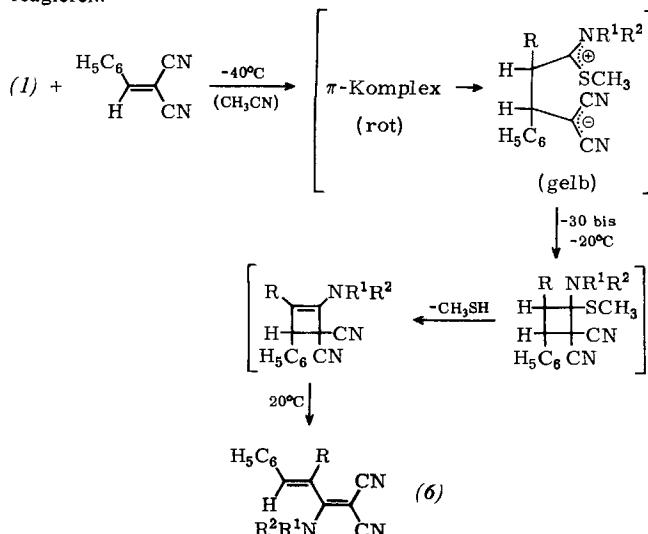


(4), X = SCH₃

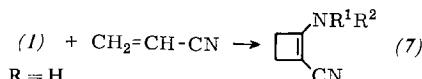
(5), X = N(CH₃)₂, R = CH₃

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 Hostaflonöl; v C≡N: 2110, 2170 cm⁻¹; v 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 orangefarben 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) weiterreaktieren.

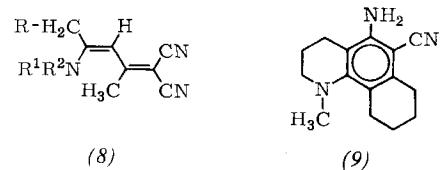


Bei der Einwirkung von Acrylnitril auf (1) haben wir keine 1,4-Dipole nachweisen können; isoliert wurden die Cyclobutene (7).



R = H

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)_{2–4}, das Octahydrobenzo[*h*]chinolin (9), $\text{Fp} = 119$ 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).