

Tabelle 1. Umlagerungen der monosubstituierten Bullvalene (3)–(5).

Verb.	Prod.	Ausb. (%)	λ_{\max} (nm) (ε) [a]	¹ H-NMR [b]
(3)	(6)	84 [c]	256 (3340) 265,5 (3270) 276 (2240) Sch	$\tau = 4,1$ (5 H), komplexes Multiplett; $\tau = 4,6$ (2 H), symm. 4-Liniensignal [d]; $\tau = 6,6$ (1 H), M; $\tau = 6,9$ (1 H), M
(4)	(7)	80	257 (3380) 266 (3320) 278 (2320) Sch	$\tau = 3,3$ (1 H), D ($J = 6,5$ Hz); $\tau = 4,2$ (6 H), M; $\tau = 6,2$, M; $\tau = 6,33$ (zusammen 4 H), S; $\tau = 6,7$ (1 H), Pseudoquartett ($J = 6,5$ Hz)
(5) _B ⇌ (5) _O	(8) _B	47 [c]	257 (3600) 266 (3660) 275 (2260) Sch	$\tau = 4,3$ (8 H), M; $\tau = 6,8$ (1 H), M
(5) _B ⇌ (5) _O	(8) _O	14 [c]	254 (3600) 263 (3680) 272 (2900) Sch	$\tau = 4,3$, M; $\tau = 5,0$ Pseudoquartett (zusammen 7 H); $\tau = 6,8$ (2 H), breites M [e]

[a] In Cyclohexan.

[b] Varian A 56/60 A; CCl₄-Lösung; TMS als innerer Standard.

[c] Gaschromatographisch ermittelt.

[d] Da dieses Signal, das den Protonen der Äthylenbrücke zukommt [1], nur 2 H entspricht, muß sich das Br an der Äthylenbrücke befinden.

[e] ¹⁹F-NMR: $\delta = +99,2$ ppm ($J = 4,8$ Hz), Pseudodublett; $\delta = +99,5$ ppm ($J = 4,8$ Hz), Pseudotriplett; $\delta = +99,8$ ppm ($J = 4,8$ Hz), Pseudodublett. Abstände Mitte der Doublets zur Mitte des Triplets = 20,8 Hz; CCl₃F als äußerer Standard.

Sehr wahrscheinlich greifen die Schwermetallsalze mehr als Komplexbildner^[8] denn als Lewis-Säuren in die Reaktion ein. In Äther gelöstes (2) wird durch Bortrifluorid-Äther selbst bei längeren Einwirkungszeiten praktisch nicht verändert.

Eingegangen am 22. Juli 1968 [Z 837]

[*] Dipl.-Chem. H.-P. Löffler und Doz. Dr. G. Schröder
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[**] Anmerkung bei der Korrektur (27. Aug. 1968): cis-9,10-Dihydronaphthalin entsteht aus (1) in Gegenwart von HgBr₂ bei längeren Reaktionszeiten.

[1] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[2] W. v. E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Letters 1967, 349.

[3] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

[4] Wir danken Professor M. Jones jr. für das zur Verfügung gestellte IR-Spektrum von (1).

[5] Ob, O_c-Nomenklatur: B = Substituent steht am Brückenkopf; O = Substituent steht an einem olefinischen C-Atom (O_c näher am Cyclopropanring, O_B näher am Brückenkopf); siehe J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber. 98, 3385 (1965).

[6] H. Röttele, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1967.

[7] J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Röttele u. G. Schröder, Tetrahedron Letters 1968, 3941.

[8] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964), beschreiben die durch Eisenpentacarbonyl ausgelöste Reaktion: komplex gebundenes (2) → komplex gebundenes (1).

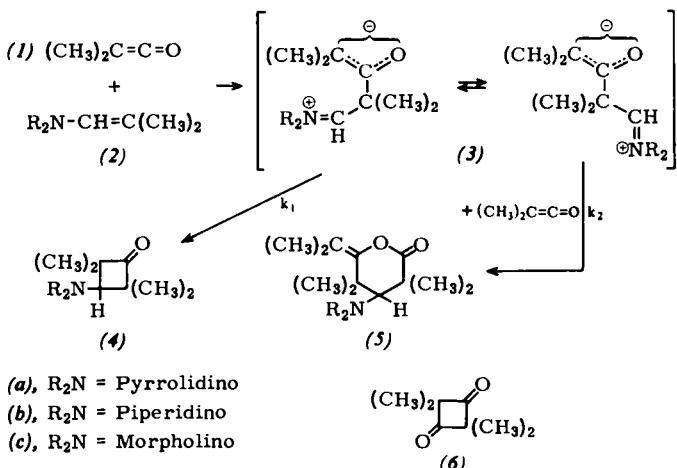
Cyclobutanone aus Enaminen und Ketenen in zweistufiger Addition

Von P. Otto, L. A. Feiler und R. Huisgen^[*]

cis-Stereospezifität^[1–3] und Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante^[4] bieten starke Hinweise, daß die Cycloadditionen der Ketene an Olefine und Vinyläther einstufige Mehrzentrenreaktionen sind. Die ausschließliche Bildung von Cyclobutanonen (keine Diels-Alder-Addukte) aus Ketenen und 1,3-Dienen deutet in die gleiche Richtung^[5]. Enamine scheinen dagegen – zumindest im polaren Solvens – nach einem anderen Mechanismus zu reagieren. Offenbar ist der Zweistufenprozeß über ein Zwitterion gemäß (3) bevorzugt.

Aus der Umsetzung des Dimethylketens (1) mit 1-Piperidino-(2b) und 1-Dimethylamino-isobuten in polaren Solventien isolierten Hasek und Martin^[6] neben den Cyclobutanonen (4) auch 2:1-Addukte (5)^[7] sowie 3:1-Addukte ungeklärter Struktur.

Wir fanden, daß die Cyclobutanone (4) gegen Dimethylketen (1) in Acetonitril auch bei mehrtägiger Einwirkung resistent sind. Erst in Gegenwart von 1 Äquivalent Bortrifluorid-Äther in CH₂Cl₂ bildeten sie die 2:1-Addukte (5).



Wir zeigen hier, daß (4) und (5) über eine gemeinsame Zwischenstufe entstehen und schlagen für diese das Zwitterion (3) vor. Bei niedriger Stationärkonzentration an (1) schließt (3) den Ring irreversibel zum Cyclobutanon (4). Mit steigender Konzentration an (1) gewinnt die 1,4-Dipolare Cycloaddition^[8] von (3) an (1) an Bedeutung. An den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Bildung von (3) aus (1) und (2), schließen sich rasche konkurrierende Reaktionen an:

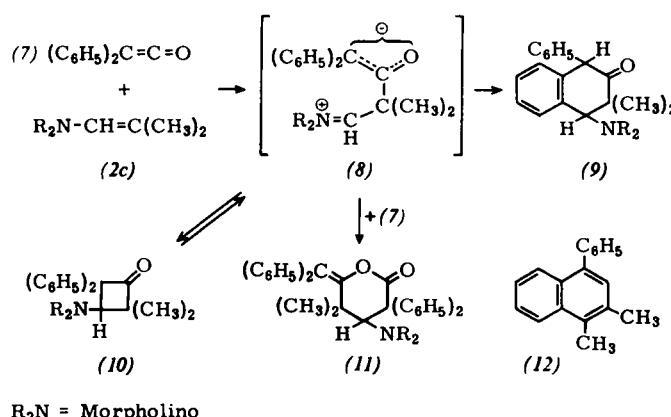
$$d(4)/d(5) = k_1/k_2 \text{ (Dimethylketen)}$$

Die folgenden Versuche 1 und 2 beweisen die Abhängigkeit des Verhältnisses (4):(5) von der Konzentration an (1) und von der Zugabewweise. 1: Setzte man der Lösung von 42,6 mmol 1-Pyrrolidino-isobuten (2a) in 35 ml Acetonitril bei 20°C in 30 min 11,9 mmol Dimethylketen (1) in 15 ml

Acetonitril zu, dann wurde (1) so rasch verbraucht, daß die Reaktionslösung nur blaßgelb war. Die Hochvakuum-Destillation ergab 5,7 mmol 1:1-Addukt (4a) und 0,34 mmol 2:1-Addukt (5a), einem Verhältnis 17:1 entsprechend. 2: Versetzte man dagegen 11,9 mmol (1) in 15 ml Acetonitril auf einmal mit 2,6 mmol (2a), dann war die gelbe Ketenlösung erst nach 10 Std. entfärbt; überschüssiges (1) ging in das Dimere (6) über. Die Aufarbeitung erbrachte hier 1,26 mmol (4a) und 0,87 mmol (5a), das ist nur noch ein Verhältnis 1,4:1.

Die Enamine (2b) und (2c) reagierten langsamer mit Dimethylketen. Die Entfärbung dauerte bei den Versuchen 1 mit Enamin-Überschuß 90 min bzw. 10 Std.; die Abhängigkeit von der Zugabewweise war daher weniger stark ausgeprägt. Mit 1-Piperidino-isobuten (2b) beobachtete man bei den Arbeitsweisen 1 und 2 die Verhältnisse (3b):(4b) = 2,4:1 bzw. 0,96:1; 1-Morpholino-isobuten (2c) lieferte (3c):(4c) = 4,5:1 bzw. 2,2:1.

Bei der Reaktion des Diphenylketens (7) mit (2c) in n-Pentan bei +5°C erhielten wir als Hauptprodukt das Cyclobutanon (10), wenn man Säurespuren durch Kaliumcarbonat-Zusatz beseitigte. Beim Aufkochen mit Methanol, mit Säurezusatz schon in der Kälte, lagerte sich (10) in die *cis-trans*-isomeren β -Tetralone (9A) und (9B) um. Die Über-



führung in 1,2-Dimethyl-4-phenyl-naphthalin (12) sowie die Massenspektren^[9] bestätigten Struktur (9). (9A) und (9B) können noch nicht zugeordnet werden.

Die Vermutung, daß sich auch (10) über das Zwitterion (8) in (9) umwandelt, erwies sich als zutreffend. Die Einwirkung überschüssigen Diphenylketens auf das Cyclobutanon (10) lieferte nämlich das 2:1-Addukt (11); chemische und spektroskopische Befunde sind im Einklang mit der δ -Enollacton-Struktur (11). Der Übergang (10) \rightarrow (11) gestattet es nicht, die Zwischenstufe (8) auf gleiche Weise wie (3) nachzuweisen.

Enamine, die am β -Kohlenstoff noch Wasserstoff enthalten, geben mit Ketenen β -Acyl-enamine^[10, 11]. Vermutlich ist auch hier eine (3) und (8) entsprechende Zwischenstufe verantwortlich, die eine Protonenverschiebung erleidet.

Eingegangen am 19. Juli 1968 [Z 838]

- [*] Dipl.-Chem. P. Otto, Dr. L.A. Feiler und Prof. Dr. R. Huisgen
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
- [1] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); G. Binsch, L. A. Feiler u. R. Huisgen, Tetrahedron Letters, im Druck.
- [2] J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965).
- [3] R. Montaigne u. L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968).
- [4] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, Tetrahedron Letters, im Druck.
- [5] R. Huisgen u. P. Otto, Tetrahedron Letters, im Druck; dort frühere Literatur.
- [6] R. H. Hasek u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 28, 1468 (1963).
- [7] R. H. Hasek, P. G. Gott u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 29, 2513 (1964).
- [8] R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig u. E. Brunn, Chem. Ber. 100, 1094 (1967).
- [9] Für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren danken wir Dr. H. Seidl, BASF, Ludwigshafen.
- [10] G. Opitz u. F. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. 662, 178 (1963); G. Opitz u. M. Kleemann, ibid. 665, 114 (1963).
- [11] G. A. Berchtold, G. R. Harvey u. G. E. Wilson, J. org. Chemistry 30, 2642 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Aromatische sigmatropische Umlagerungen

Von Hans Schmid [*]

Aromatische sigmatropische Umlagerungen sind thermische Reaktionen, deren Übergangszustand (in größter Näherung) als Wechselwirkungskomplex zwischen zwei pseudo-radikalischen Hälften aufgefaßt werden kann, die durch Homolyse der betroffenen σ -Bindung entstanden sind. Mindestens eine dieser Hälften ist dabei aromatischer Natur, d.h. ihr π -System ist durch aromatische Molekülorbitale zu beschreiben. Ein bekanntes Beispiel ist die thermische, unter Inversion des Allylrestes verlaufende Claisen-Umlagerung von Arylallylättern. Die Übergangszustände für die hierbei ablaufenden sigmatropischen [3,3]-Reaktionen (Arylallylätther \rightleftharpoons 2-Allyl-3,5-cyclohexadien-1-on \rightleftharpoons 4-Allyl-2,5-cyclohexadien-1-on) werden im Sinn der Woodward-Hoffmann-Regeln durch suprafaciale, suprafaciale Wechselwirkung des einfach besetzten ψ_2 des Allylradikals und des einfach besetzten ψ_4 des Phenoxyradikals kontrolliert (vgl. [1]).

[*] Prof. Dr. Hans Schmid
Organisch-Chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] H.-J. Hansen, B. Sutter u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 51, 828 (1968).

Ähnlich wie Arylallylätther verhalten sich Aryl-propargyläther. Ihr von Iwai und Ide^[2] beobachteter thermischer Ringschluß zu Chromenen verläuft aber nicht direkt, sondern durch [3,3]-sigmatropische Umlagerung, gefolgt von Enolisierung zunächst zu den *o*-Allenylphenolen, die schon bei etwa 80°C eine aromatische [1,5]-H-Verschiebung und hierauf eine Elektrocyclisierung zu Chromenen eingehen^[3].

Möglicherweise ist auch die von Auwers^[4] beobachtete, bei 20–70°C verlaufende Umlagerung von 4-Methyl-4-trichlor-methyl-1-methylen-2,5-cyclohexadien in 1-Methyl-4-(β,β,β -trichloräthyl)benzol eine suprafaciale C,C-[1,5] aromatische sigmatropische Reaktion, die durch die Wechselwirkung von ψ_3 des Tolyllradikals und des p-Orbitals des CCl_3^\bullet kontrolliert ist. Allerdings wäre der Übergangszustand sehr gespannt.

Auf Grund der MO-Diagramme ist bei der Thermolyse von 2,4-Pentadienyl-phenyläther die Bildung von 2-(1-Vinylallyl)-phenol ([3,3]-Umlagerung), 4-(2,4-Pentadienyl)phenol ([5,5]-

[2] I. Iwai u. J. Ide, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 10, 926 (1962); 11, 1042 (1963).

[3] J. Zsindely u. H. Schmid, Helv. chim. Acta 51 (1968), im Druck.

[4] K. v. Auwers u. W. Jülicher, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2167 (1922).