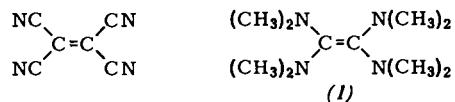


Von R. W. HOFFMANN ^{1,2}

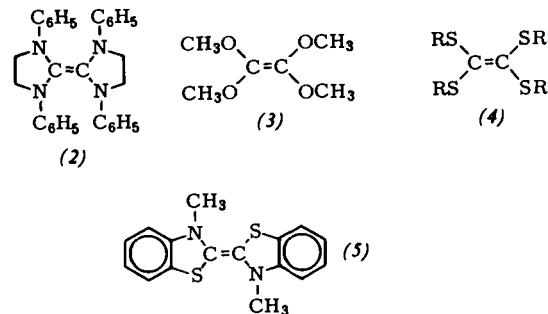
Olefine werden normalerweise bevorzugt von Elektrophilen angegriffen. Bei Enoläthern und Enaminen tritt diese Tendenz verstärkt auf, der man besonders ausgeprägt beim Tetramethoxy-äthylen oder bei den Tetraamino-äthylenen begegnet. Entsprechend sind diese elektronenreichen Olefine auch ausgezeichnete Reduktionsmittel. Damit bilden sie in ihrer Reaktivität das Gegenstück zum Tetracyan-äthylen. Diesem und den elektronenreichen Olefinen ist die ausgeprägte Neigung zu Cycloadditionen gemeinsam, wobei sich elektronenreiche Olefine besonders leicht an elektrophile Partner addieren.

1. Einleitung

Die Reaktivität der olefinischen Doppelbindung läßt sich durch Substituenten entscheidend beeinflussen. So ist z. B. im Tetracyan-äthylen die zentrale Doppelbindung unter dem Einfluß der vier elektronenziehenden Cyan-Gruppen derartig an Elektronen verarmt, daß diese Verbindung stark elektrophil ist^[1]. Das



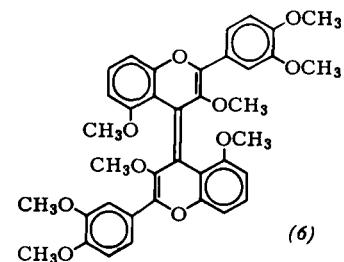
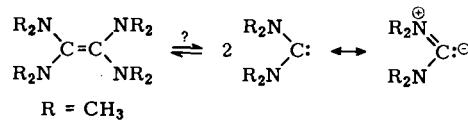
Gegenstück dazu bilden die „elektronenreichen Olefine“^[2], die an der zentralen Doppelbindung vier mesomer elektronenabgebende Substituenten tragen; als Beispiele kann man die Tetraamino-äthylenen anführen, vor allem das Tetrakis(dimethylamino)-äthylen (1)^[3] und das 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolinyldien (2)^[4].



Ein anderes Verhalten zeigt das Tetramethoxy-äthylen (3), in dem die Doppelbindung vierfach mit Sauerstoff substituiert ist. Die entsprechenden Tetraalkylthio-äthylen (4) sind bisher nur gelegentlich unter-

sucht worden. Schließlich gehört das 3,3'-Dimethyl-2,2'-bibenzthiazolinyldien (5) (ungeklärter Konfiguration) seinem chemischen Verhalten nach ebenfalls zu den elektronenreichen Olefinen.

Alle diese Verbindungen sollten – im Gegensatz zum Tetracyan-äthylen – gute Reduktionsmittel sein und entsprechend bevorzugt von elektrophilen Agentien angegriffen werden. Doch ist die Chemie der elektronenreichen Olefine nicht nur aus ihrem Gegensatz zu der des Tetracyan-äthylens von Interesse; sie erhielt vor allem wertvolle Impulse aus der Vorstellung, daß diese Olefine bei genügend starker Elektronenabgabe aus den Substituenten in zwei nucleophile Carbene dissoziieren sollten^[4]. So wurde für (1) die Dissoziationsenergie zu 40 kcal abgeschätzt^[3] (zum Vergleich Tetrafluor-äthylen 70 kcal (geschätzt)^[5]).



Obwohl Verbindungen vom Typ (2) und auch (6) bei der Molekulargewichtsbestimmung in Lösung niedrigere als die berechneten Werte liefern^[6-8], ließ sich für (1) und (2) eine Dissoziation in Carbene durch Kreuzungsversuche bei 140–175 °C ausschließen^[9, 10]. Bei 225 °C tritt jedoch ein geringfügiger Austausch der

[*] Doz. Dr. R. W. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] T. L. Cairns u. B. C. McKusick, Angew. Chem. 73, 520 (1961);
D. N. Dhar, Chem. Reviews 67, 611 (1967).

[2] Der Begriff „elektronenreiche Olefine“ ist nicht völlig exakt. Streng genommen müßte man diese Verbindungen als Olefine bezeichnen, deren π -Elektronendichte am Kohlenstoff deutlich größer als 1,0 ist. (Für (1) wurde z. B. 1,16 berechnet [3].)

[3] N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 10 (1968).

[4] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 129 (1962).

[5] J. P. Simons, Nature (London) 205, 1308 (1965).

[6] H. W. Wanzlick u. E. Schikora, Chem. Ber. 94, 2389 (1961).

[7] I. Hagedorn u. K. E. Lichtel, Chem. Ber. 99, 524 (1966).

[8] E. Bayer u. B. Krämer, Chem. Ber. 97, 1057 (1964).

[9] D. M. Lemal, R. A. Lovald u. K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. 86, 2518 (1964).

[10] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman u. M. Brown, J. Amer. chem. Soc. 87, 2055 (1965).

„Carbenhälften“ in (2) mit denen des entsprechenden *p*-Tolyl-Derivats auf [11].

Das positive Ergebnis vorläufiger Kreuzungsversuche an (5) bei 80°C [12] ist noch nicht genügend abgesichert, um eine Dissoziation von (5) als bewiesen anzusehen. Ebenso wenig erlaubt das Auftreten des Ions M/2 in den Massenspektren einiger elektronenreicher Olefine [12-14] ohne zusätzliche Daten einen Rückschluß auf eine thermische Dissoziation dieser Verbindungen.

2. Das Redoxverhalten elektronenreicher Olefine

Aufgrund der erhöhten Ladungsdichte am Kohlenstoff sollten sich die elektronenreichen Olefine wesentlich leichter als normale Olefine oxidieren lassen. Einer teilweisen Oxidation entspricht die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen, wobei die Stärke der zur Komplexbildung eben noch befähigten π -Säure ein Maß für die Fähigkeit der π -Base ist, Elektronen abzugeben [15].

2.1. Charge-Transfer-Komplexe

Tetramethoxy-äthylen (3) bildet bereits mit schwachen π -Säuren, z. B. mit Fumarsäure-dinitril, in Lösung π -Komplexe, was sich durch die charakteristische Färbung zu erkennen gibt. Mit 1,3,5-Trinitrobenzol ergibt (3) einen kristallinen 1:1-Komplex [17, 18].

Tabelle 1. π -Komplexe von Tetramethoxy-äthylen (3) in Lösung [16, 17].

π -Säure	Farbe
NC-CH=CH-CN	ocker
NC(CF ₃)C=C(CF ₃)CN	violettblau
2,4,7-Trinitro-9-fluoren	weinrot

Die Tetraamino-äthylen [10] sind noch viel stärkere π -Basen, die mit vielen strukturell sehr verschiedenen π -Säuren π -Komplexe bilden [7, 10, 19, 20, 20a], deren Zusammensetzung von 1:1 bis 1:3 schwankt und von denen einige kristallin erhalten wurden. Diese Komplexe zeigen im festen Zustand eine hohe elektrische Leitfähigkeit und sind z. T. paramagnetisch [20], was darauf hinweist, daß bei ihnen schon im Grundzustand eine Elektronenübertragung vom Donor auf den Acceptor möglich ist. Einen vollständigen Übergang von zwei Elektronen findet man in den stabilen 1:2-

[11] B. Lachmann, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1967.

[12] J. J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1966, 1772; 1968, 971.

[13] H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

[14] H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, I. Lasch, H. U. Füldner u. H. Steinmaus, Liebigs Ann. Chem. 708, 155 (1967).

[15] L. J. Andrews u. R. M. Keefer: Molecular Complexes in Organic Chemistry. Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.

[16] U. Bressel, Dissertation, Universität Heidelberg, 1967.

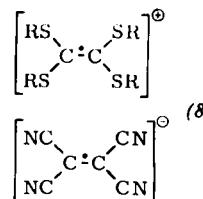
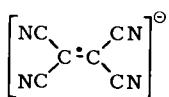
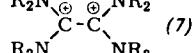
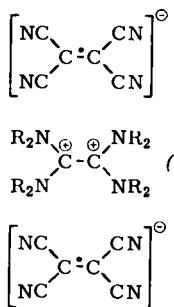
[17] N. Matzenauer, unveröffentlicht.

[18] H. Häuser, unveröffentlicht.

[19] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 97, 618 (1964).

[20] H. E. Winberg, US-Pat. 3239518 (8. März 1966), Du Pont; Chem. Abstr. 64, 15898 (1966).

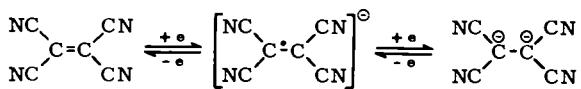
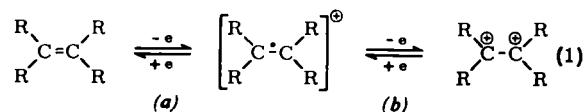
[20a] P. R. Hammond u. R. H. Knipe, J. Amer. chem. Soc. 89, 6063 (1967).



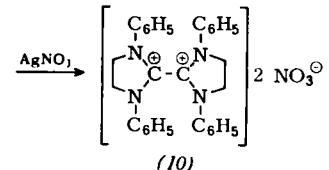
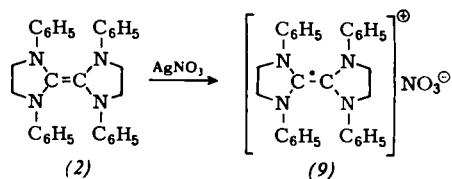
Komplexe von (1) [21] und (2) [22] mit Tetracyan-äthylen, denen die Struktur (7) zukommt. Bei der Reaktion von (4) mit Tetracyan-äthylen wird dagegen anscheinend nur ein Elektron unter Bildung von (8) übertragen [23], wodurch sich im Komplex Radikal-Kation und Radikal-Anion gegenüberstehen.

2.2. Stufenweise Oxidation

Die eben diskutierten Daten zeigen, daß ein elektronenreiches Olefin sowohl zu einem Radikal-Kation als auch weiter zu einem Dikation oxidiert werden kann. Diese zweistufige [24] Oxidation entspricht der ebenfalls zweistufigen Reduktion des Tetracyan-äthylens [25] und sollte wie diese prinzipiell reversibel sein [24].



Eine derartige zweistufige Oxidation wurde bei elektronenreichen Olefinen zuerst an (2) beobachtet [9, 26], das mit einem Äquivalent Silbernitrat zum Radikal-Kation (9), mit zwei Äquivalenten Silbernitrat zum Dikation (10) oxidiert wird. Die Tatsache, daß man



[21] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3223 (1963).

[22] H. W. Wanzlick, persönliche Mitteilung an Prof. D. M. Lemal.

[23] D. Seebach, persönliche Mitteilung.

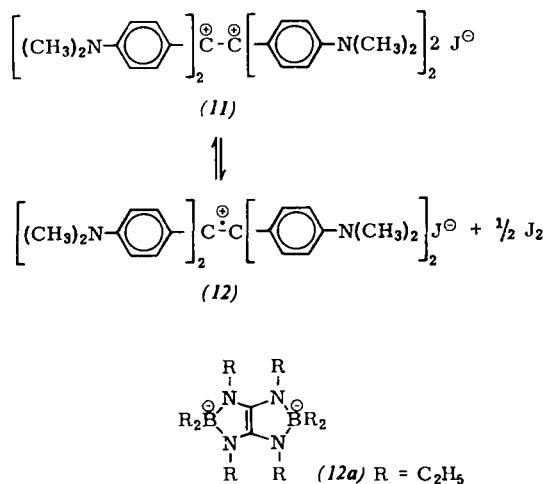
[24] L. Michaelis, Chem. Reviews 16, 243 (1935); S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).

[25] O. W. Webster, W. Mahler u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3678 (1962).

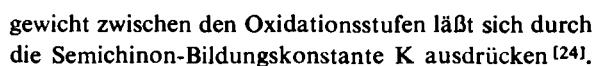
[26] D. M. Lemal u. K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. 84, 1761 (1962).

(9) auch durch Vereinigen der Lösungen von (2) und (10), d. h. durch Komproportionieren erhalten kann, beweist die Reversibilität der einzelnen Stufen. Entsprechend kann man auch das Dijodid (10) (J statt NO_3) mit metallischem Silber zu (2) reduzieren, da dabei die entstehenden Silber-Ionen als Silberjodid gebunden werden^[26].

Tetraamino-äthylen (1) wird elektrochemisch schon bei $-0,75$ V (gegen die Standard-Kalomel-Elektrode) reversibel zum stabilen Radikal-Kation und bei $-0,61$ V weiter zum Dikation oxidiert^[27]. Damit entspricht (1) im Redoxverhalten einem zweiwertigen unedlen Metall wie etwa dem Zink, durch das sich das Dikation von (1) noch reduzieren lässt^[21,28]. Entsprechend kann man (1) auch in galvanischen Ketten anstelle des unedleren Metalls verwenden^[29].



Ein derartiges negatives Oxidationspotential von (1) steht mit Berechnungen^[3] im Einklang, nach denen (1) zwei Elektronen in einem antibindenden Orbital ($-0,19 \beta$) besitzt. Das Niveau dieses obersten besetzten Orbitals wird durch Phenyl-Substitution am Stickstoff gesenkt. Deswegen wirkt (2) nicht mehr so stark reduzierend wie (1), während schließlich (11) im unpolaren Medium bereits mit (12) im Gleichgewicht steht^[30]. Dagegen sollte (12a) ein weit stärkeres Reduktionsmittel als (1) sein^[30a].



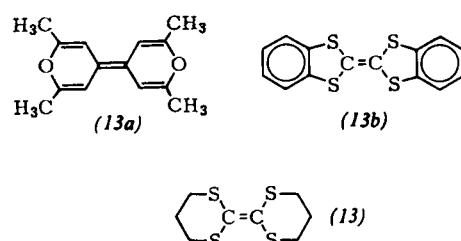
$$K = [\text{Radikal-Kation}]^2 / [\text{Olefins}] [\text{Dikation}]$$

Je größer K, desto größer ist die Gleichgewichtskonzentration an Radikal-Kation. Einige Werte für K sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Semichinon-Bildungskonstanten für die zweistufige Oxidation elektronenreicher Olefine.

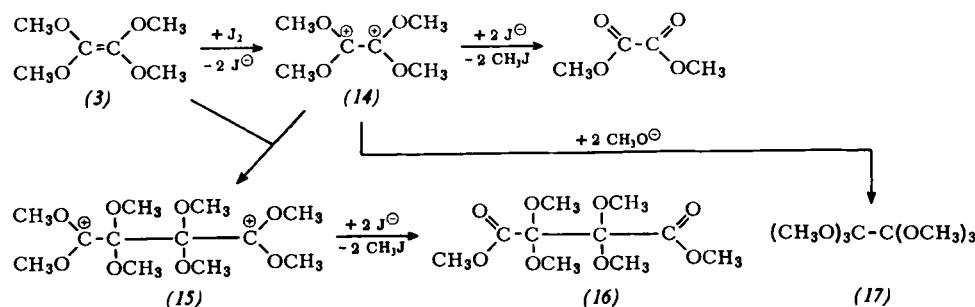
(2)	25 [31]
(1)	230 [27]
(5)	1000 [32]
(13a)	$6 \cdot 10^4$ [32]
(13b)	10^8 [32]

Während bei der polarographischen Oxidation von (13) die beiden Oxidationsstufen gut getrennt sind^[32], gelingt es nicht mehr, sie bei der Oxidation von Tetramethoxy-äthylen (3) (33) oder von 1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-1,3-butadien^[33a] aufzulösen, d.h. daß für diese Verbindungen die Semichinon-Bildungskonstante wohl kleiner als 100 ist^[34].



2.3. Bildung und Reaktionen der Dikationen

Tetramethoxy-äthylen (3) wird von Jod erwartungsgemäß zum Dikation (14) oxidiert [35], das als ambidentes Kation [36] vom entstehenden Jodid in 61-proz. Ausbeute zu Dimethyloxalat entmethyliert wird. Teilweise greift (14) aber auch das Tetramethoxy-äthylen



Ob man bei der Oxidation eines elektronenreichen Olefins die Stufe des Radikal-Kations fassen kann, hängt von der Größe der Differenz der Redoxpotentiale der Schritte (a) und (b) in Gl. (1) ab. Das Gleich-

[27] K. Kuwata u. D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. 86, 2101 (1964).

[28] Die Reduktion gelingt auch mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [3].

[29] *W. R. Wolfe jr.*, US-Pat. 3 156 587 (10. Nov. 1964), Du Pont, Chem. Abstr. 62, 4913 (1965).

[30] *D. H. Anderson, R. M. Elofson, H. S. Gutowsky, S. Levine u. R. B. Sandin, J. Amer. chem. Soc.* 83, 3157 (1961).

[30a] S. Trofimenko, J. Amer. chem. Soc. 89, 7014 (1967).

[31] D. M. Lemal in S. Patai: The Chemistry of the Amino Group, Interscience, New York-London, im Druck.

[32] S. Hüning, persönliche Mitteilung.

[33] *M. Merritt*, Cornell University, persönliche Mitteilung.

[33a] *J. M. Fritsch u. H. Weingarten, J. Amer. chem. Soc.* 90, 793 (1968).

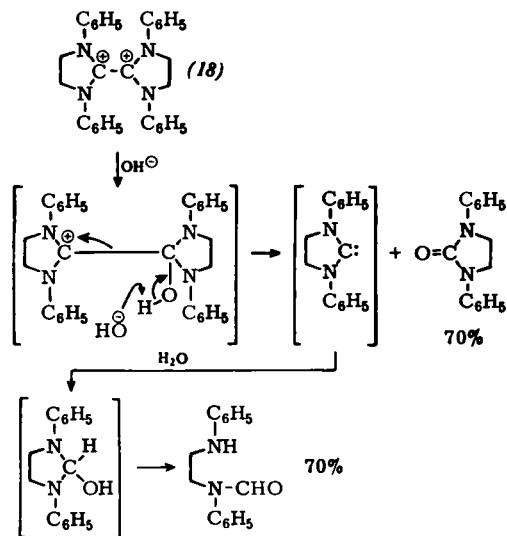
[34] S. Hünig, H. Balli, H. Conrad u. A. Schott, Liebigs Ann. Chem. 626, 52 (1964).

[35] R. W. Hoffmann u. J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3689 (1967).

[36] S. Hünig, *Angew. Chem.* 76, 400 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 548 (1964).

(3) an, wobei über das Octamethoxy-butan-Dikation (15) [37] 10% Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (16) gebildet werden. Sorgt man bei der Oxidation von (3) mit Jod für die Abwesenheit nucleophiler Partner, z. B. durch Zusatz von Silber-tetrafluoroborat, so kann (14) nicht mehr entmethyliert werden. Die Reaktion führt dann vorwiegend zu (15), aus dem bei der Aufarbeitung (16) entsteht. Die Annahme, daß (14) bei der Oxidation von (3) mit Jod auftritt, wird schließlich dadurch gestützt, daß sich (14) mit Natriummethanolat in 73-proz. Ausbeute als Hexamethoxy-äthan (17) abfangen läßt [35].

Das bei der Oxidation von Tetramethoxy-äthylen entstehende Dikation (14) ist so reaktiv [38], daß nur indirekte Hinweise seine Existenz nahelegen. Die durch Oxidation von (1) [10, 21, 40], (2) [26, 41] und (5) [42] mit Jod oder Brom entstehenden Dikationen können dagegen als Salze isoliert werden. Diese Dikationen werden von Nucleophilen nicht mehr entalkyliert, vielmehr addieren sich Basen an das positiv geladene C-Atom: So entspricht die Addition von 2 Molekülen Natriummethanolat an das Dikation aus (5) [42] der Addition von Natriummethanolat an (14). Enthält die addierende Base noch bewegliche Protonen, so wird das Addukt bereits nach der Addition eines Moleküls Base an das Dikation (18) gespalten [26, 41]. Unter Umständen eliminiert die Base auch ein zum Stickstoff α -ständiges Proton [43]. (Ausführliche Diskussion siehe [31].)



2.4. Elektronenreiche Olefine als Reduktionsmittel

Dank ihres niedrigen Redox-Potentials können die elektronenreichen Olefine als starke, in organischen Lösungsmitteln lösliche Reduktionsmittel eingesetzt

[37] Vgl. die ähnlichen Vorgänge bei der Autoxidation von (1); A. N. Fletcher u. C. A. Heller, J. physic. Chem. 71, 1507 (1967).

[38] Die Produkte der Oxidation von Tetraphenoxy-äthylen mit Brom [39] sind noch nicht näher untersucht worden.

[39] H. Scheibler u. M. Depner, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2151 (1935).

[40] R. L. Pruitt, J. T. Barr, K. E. Rapp, C. T. Bahner, D. H. Gibson u. R. H. Lafferty jr., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).

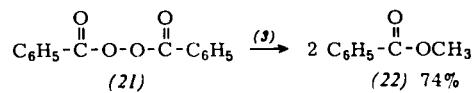
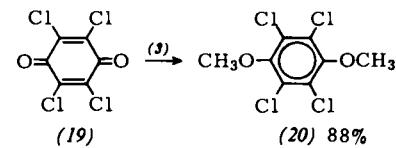
[41] H. W. Wanzlick, B. Lachmann u. E. Schikora, Chem. Ber. 98, 3170 (1965).

[42] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle u. C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France 1964, 2857.

[43] W. H. Urry u. J. Sheeto, Photochem. and Photobiol. 4, 1067 (1965).

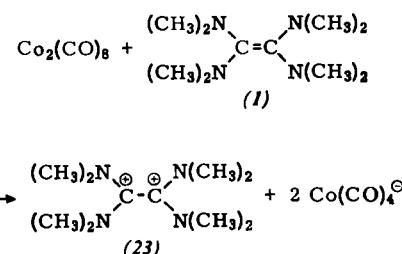
werden. Dabei werden die Olefine meist zu den Dikationen oxidiert.

Das bei der Reduktion mit Tetramethoxy-äthylen (3) gebildete Dikation (14) wirkt nun seinerseits stark methylierend [44]. So werden (19) und (21) von (3) durch methylierende Reduktion direkt in (20) und (22) übergeführt [35].



Weiterhin werden Sulfonyl- und Nitro-Gruppen von (3) in komplexer Reaktion reduziert [35]. Nitro-Gruppen werden wie HNO_2 [45], Azidinium-Salze [46] und Diazonium-Gruppen [46] auch von (3) reduktiv angegriffen. (2) reduziert z.B. Peroxide, Thionyl- und Sulfurylchlorid [41].

Alle elektronenreichen Olefine werden von Ag^\ominus [9, 26, 35, 42] und von anderen Schwermetall-Ionen [21, 35] oxidiert. Dabei ist (1) so reaktiv, daß es ähnlich den Alkalimetallen Komplexe nullwertiger Übergangsmetalle



reduziert [47]. Erwartungsgemäß reduziert (1) leicht einige NO_2^\oplus -abgebende Verbindungen [48], doch fällt es auf, daß auch bei der Umsetzung von (1) mit manchen Lewis-Säuren erhebliche Mengen an (23) gebildet werden [21, 49, 50].

Präparativ wertvoll ist die reduktive Spaltung von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen durch Tetraaminooäthylene [51–54]. Dabei wird Halogen vom Fluor zum Jod hin zunehmend leichter abgelöst. Ebenso nimmt die Reaktivität der Substrate in der Reihenfolge $\text{R}_3\text{CX} < \text{R}_2\text{CX}_2 < \text{RCX}_3 < \text{CX}_4$ zu. Da sich bei der

[44] Vgl. S. Kabuß, Angew. Chem. 78, 714 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 675 (1966).

[45] W. Friedrich, H. Kehr, F. Kröhnke u. P. Schiller, Chem. Ber. 98, 3808 (1965).

[46] H. Quast u. S. Hünig, Chem. Ber. 99, 2017 (1966).

[47] R. B. King, Inorg. Chem. 4, 1518 (1965).

[48] W. E. Thun, J. org. Chemistry 32, 503 (1967).

[49] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Chem. Ber. 96, 3000 (1963).

[50] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 9 (1964).

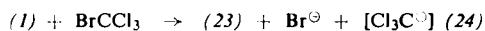
[51] H. W. Wanzlick u. F. Esser, Angew. Chem. 76, 614 (1964).

[52] H.-K. Chiang, C.-I. Chang u. Y. Shih, Acta chim. sinica 31, 42 (1965); Chem. Abstr. 63, 6993 (1965).

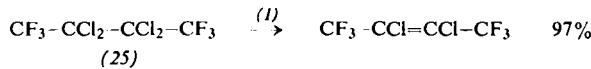
[53] W. Carpenter, J. org. Chemistry 30, 3082 (1965).

[54] W. Carpenter, A. Haymaker u. D. W. Moore, J. org. Chemistry 31, 789 (1966).

Reduktion von BrCCl_3 Folgeprodukte von $\text{Cl}_3\text{C}^\ominus$ (24), nicht aber von $\text{Cl}_3\text{C}^\cdot$ nachweisen ließen, muß die Reaktion ionisch verlaufen.

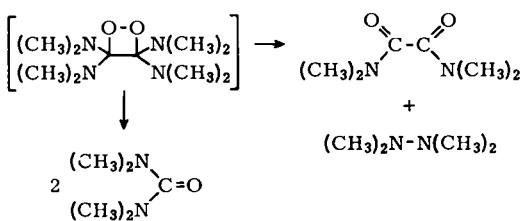
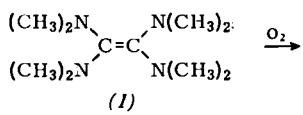


(1) eignet sich zur selektiven reduktiven Enthalogenierung, was sich besonders bei perhalogenierten Kohlenwasserstoffen [z. B. (25)] bewährt. Dabei ist vorteilhaft, daß eine konkurrierende Halogenwasserstoff-Abspaltung^[53] bei derartigen Substraten nicht möglich ist.



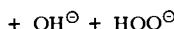
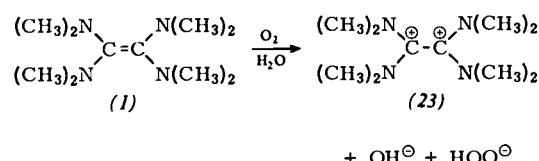
2.5. Autoxidation elektronenreicher Olefine

Alle elektronenreichen Olefine sind in hohem Maße autoxidabel. Die Autoxidation des Tetrakis(dimethylamino)äthylens (1) ist besonders spektakulär, da sie von einer intensiven grünen Chemolumineszenz begleitet ist^[40, 55]. Dabei entstehen in organischen Lösungsmitteln 45–65 % Tetramethylharnstoff, 20–30 % Oxalsäure-bis(dimethylamid) sowie geringe Mengen



an Tetramethylhydrazin und Bis(dimethylamino)methan^[10, 43]. Das Schema^[43, 55] gibt nur ein stark vereinfachtes Bild des Reaktionsablaufes. Die Teilschritte der chemischen Prozesse^[43, 55–57] und der lichtaussendenden Reaktion^[58–61] sind inzwischen gut untersucht. (Ausführliche Diskussion siehe^[3].)

In wässrigem Medium bleibt die Autoxidation von (1) auf der Stufe des Tetrakis(dimethylamino)äthylen-Dikations (23) stehen; man erhält davon abgeleitete Produkte^[43, 57].



[55] N. Wiberg u. J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 5 (1964).
 [56] C. A. Heller u. A. N. Fletcher, J. physic. Chem. 69, 3313 (1965).

[57] A. N. Fletcher u. C. A. Heller, J. Catalysis 6, 263 (1966).
 [58] H. E. Winberg, J. R. Downing u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 87, 2054 (1965).

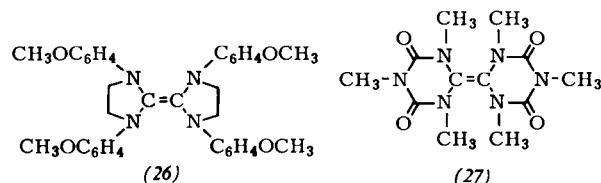
[59] A. N. Fletcher u. C. A. Heller, J. physic. Chem. 71, 1507 (1967).

[60] A. N. Fletcher u. C. A. Heller, Photochem. and Photobiol. 4, 1051 (1965).

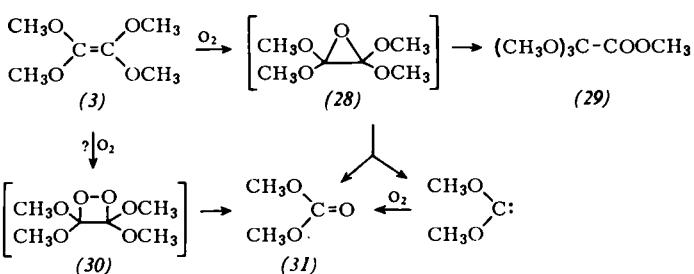
[61] J. P. Paris, Photochem. and Photobiol. 4, 1059 (1965).

Die Autoxidation von (2) führt in Eisessig entsprechend bis zum Dikation (18)^[43], während sie in aprotischen Solventen bis zum 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinon (90 %) fortschreitet^[6].

Die Autoxidationsgeschwindigkeit eines Tetraamino-äthylens hängt stark von seinem Elektronenreichtum und damit von den Substituenten am Stickstoff ab^[7, 62, 63]. So autoxidiert (26) wesentlich rascher, (27) wesentlich langsamer als etwa (2).



Die Autoxidation des Tetramethoxy-äthylens (3) unterscheidet sich erheblich von der der Tetraamino-äthylene. Es entstehen (29) und (31) in 51- bzw. 39-proz. Ausbeute^[64].



Vergleicht man diese Reaktion mit der Autoxidation der Tetrahalogenolefine^[65], die über ein Epoxid^[66] die Trihalogenacetylhalogenide^[67] ergibt, so erscheint die Bildung von (29) bei der Autoxidation von (3) plausibel, wenn man das Epoxid (28) als Zwischenstufe annimmt. Auch (31) dürfte teilweise über (28) entstehen, denn bei der Umsetzung von (3) mit Tetra-cyan-äthylenoxid, das nur ein Sauerstoffatom auf (3) zu übertragen vermag, erhält man sowohl (31) als auch (29)^[64]. Dabei muß vorläufig offen bleiben, wie weit (30) oder polymere Peroxide an der Bildung von (31) beteiligt sind.

Die Ozonisierung von (3) führt ebenfalls zu (31) und (29)^[64]. Auch bei der Einwirkung von H_2O_2 auf (5)^[42, 68] sowie bei der Umsetzung von (29) mit Perameisensäure^[69] wird die zentrale Doppelbindung oxidativ gespalten.

Mit Schwefel liefert Tetramethoxy-äthylen die S-analogen Produkte zu (31) und (29)^[64]. Die Tetraamino-äthylene^[10, 70] und auch (5)^[14, 42] werden von Schwefel glatt oxi-

[62] H. W. Wanzlick, F. Esser u. H. J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 1208 (1963).

[63] A. Piskala u. J. Gut, Collect. czechoslov. chem. Commun. 29, 2794 (1964).

[64] R. W. Hoffmann u. J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3698 (1967).

[65] H. Cohn u. E. D. Bergmann, Israel J. Chem. 2, 355 (1964).

[66] W. Müller u. E. Walaschewsky, DBP 947364 (16. Aug. 1956), Farbenfabriken Bayer; Chem. Abstr. 53, 4299 (1959).

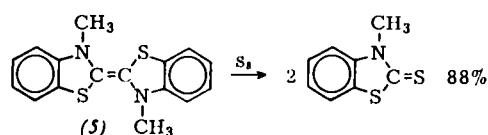
[67] D. M. Frankel, C. E. Johnson u. H. M. Pitt, J. org. Chemistry 22, 1119 (1957).

[68] W. H. Mills, L. M. Clark u. J. A. Aeschlimann, J. chem. Soc. (London) 123, 2353 (1923).

[69] A. Piskala, Tetrahedron Letters 1964, 2587.

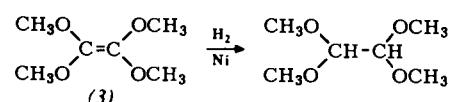
[70] H. W. Wanzlick u. B. König, Chem. Ber. 97, 3513 (1964).

ativ gespalten, eine Reaktion, die z.B. mit Tetraphenyläthylen nicht gelingt^[71]. Die Autoxidation von (5) führt in komplexer Reaktion zu zahlreichen Produkten^[14, 72].



2.6. Reduktion elektronenreicher Olefine

Versuche zur Reduktion elektronenreicher Olefine sind kaum bekannt. (1) wird z.B. von Lithium/Diäthylamin *nicht* reduziert^[21]. Dagegen läßt sich (3) glatt katalytisch zum symmetrischen Tetramethoxy-äthan hydrieren^[73].

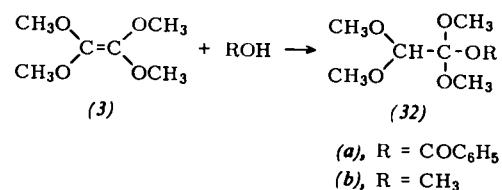


3. Reaktionen elektronenreicher Olefine mit Elektrophilen

3.1. Reaktionen unter Erhaltung des Molekülgerüsts

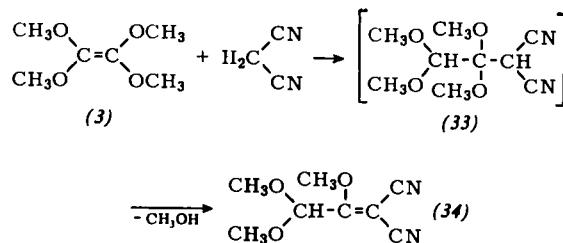
Einfache Olefine werden bevorzugt von elektrophilen Reagentien angegriffen. Deswegen läßt sich voraussehen, daß die elektronenreichen Olefine nun besonders leicht mit Elektrophilen reagieren. Die Umsetzung mit Brønsted-Säuren eignet sich als Modell, da hier das einfachste Elektrophil, das Proton, in Reaktion tritt.

So addiert Tetramethoxy-äthylen (3) glatt Benzoesäure zu (32a). Dieses Addukt wird als α -Alkoxyalkylester leicht thermisch in Dimethoxy-essigsäure-methylester und Benzoësäure-methylester gespalten, der in 80-proz. Ausbeute anfällt^[73]. Die schwächere Säure Methanol wird nur noch oberhalb von 0 °C rasch an (3) zu (32b) addiert, während mit tert.-Butanol selbst beim Erwärmen auf 80 °C eine Reaktion ausbleibt^[74].

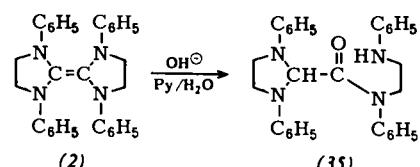


Doch reicht auch die Acidität CH-acider Verbindungen zur Addition an (3) aus, wie die Umsetzung mit Malonsäure-dinitril lehrt. Das Primäraddukt (33) stabilisiert sich dabei unter Methanol-Abspaltung zu (34)^[75].

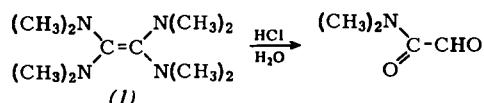
- [71] A. Schönberg u. W. Asker, J. chem. Soc. (London) 1942, 272.
- [72] J. J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1964, 119.
- [73] J. Schneider, Dissertation, Universität Heidelberg, 1966.
- [74] R. W. Hoffmann, J. Schneider u. H. Häuser, Chem. Ber. 99, 1892 (1966).
- [75] J. Gehlhaus, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1967.



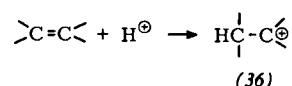
Die Addition von Methanol und von Wasser^[76] an (5) ist reversibel^[42]. Entsprechend der Hydrolyse von (3) zu Dimethoxy-essigsäure-methylester^[74] (vgl. auch^[39]) hydrolysiert (2) im alkalischen Milieu zu (35)^[41], während es bei der



sauren Hydrolyse tiefergreifend gespalten wird (s. Abschnitt 3.2.). Lediglich bei (1) gelingt eine saure Hydrolyse zu Glyoxylsäure-dimethylamid^[50].



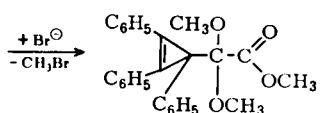
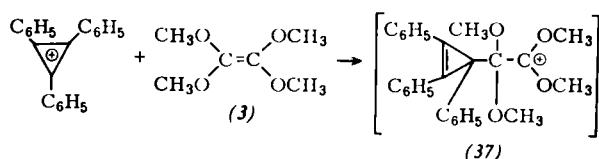
Alle diese Reaktionen dürften durch die Addition eines Protons an das elektronenreiche Olefin eingeleitet werden. Das entstehende Primäraddukt (36) ließ sich ausgehend von (5) als Jodid^[42] oder Perchlorat^[72] abfangen.



Die Möglichkeit einer Diprotonierung wurde lediglich für (1) diskutiert^[31], um Unterschiede zwischen der sauren und der neutralen Hydrolyse (s. Abschnitt 3.2.) von (1) zu erklären. Mit Lewis-Säuren wie BF_3 , BH_3 ^[49], $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ^[77], AlCl_3 ^[49], ZnCl_2 ^[49] oder TiF_4 ^[78] bildet (1) stabile Addukte, in denen jedoch die Lewis-Säure teilweise am Stickstoff gebunden wird. (Die Strukturen einiger Addukte sind noch nicht gesichert.)

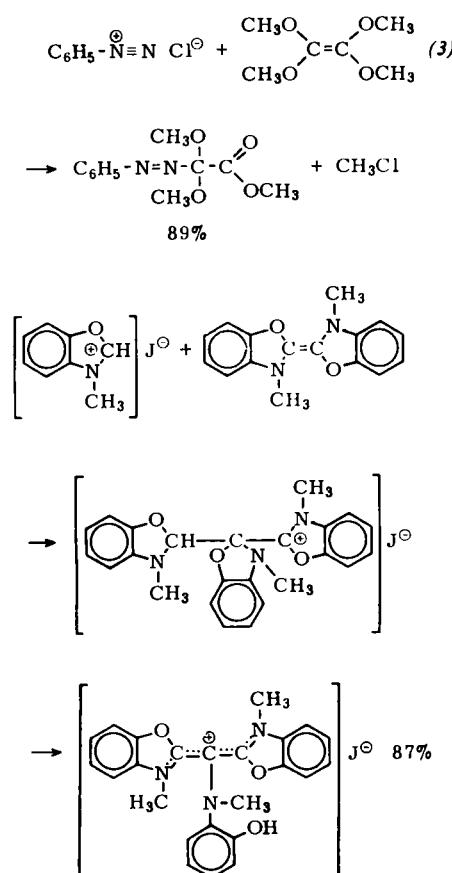
Die Alkylierung elektronenreicher Olefine, z.B. von (3) mit Carbonium-Ionen, verläuft bereits unter milden Bedingungen recht heftig^[79]. Das dabei primär gebildete Addukt (37) wird als Carbonium-oxonium-Ion von Nucleophilen zu α -substituierten α, α -Dimethoxyessigsäure-methylestern entmethyliert, die sich in guter Ausbeute zu den entsprechenden α -Ketosäuren verseifen lassen. In (37) ist die positive Ladung soweit stabilisiert, daß Tetramethoxy-äthylen von (37) nicht weiter alkyliert wird. Aus diesem Grunde bleibt auch die Reaktion des Tetramethoxy-äthylen-Dikations (14) mit (3) (s. Abschnitt 2.3.) auf der Stufe des Primäradduktes (15) stehen.

- [76] Für das Addukt von H_2O an (5) werden mehrere Strukturen diskutiert [14, 72].
- [77] N. R. Fetter u. D. W. Moore, Canad. J. Chem. 42, 885 (1964).
- [78] E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 82, 1082 (1960).
- [79] R. W. Hoffmann u. J. Schneider, Chem. Ber. 99, 1899 (1966).



Wie schnell (3) alkyliert wird, hängt von der Tendenz des Alkylierungsmittels ab, Carbonium-Ionen zu bilden^[79]. Die Tatsache, daß (3) gegenüber n-Butyljodid oder Phenacylbromid inert ist, zeigt, daß (3) selbst nicht nucleophil ist, obwohl es von Elektrophilen momentan angegriffen wird. Demgegenüber weist (5) bereits nucleophile Eigenschaften auf, da es von Dimethylsulfat oder Äthyljodid alkyliert wird^[42]. Die Wahl des Alkylierungsmittels wird allerdings durch die reduzierenden Eigenschaften der elektronenreichen Olefine eingeschränkt.

Die Umsetzung elektronenreicher Olefine mit Elektrophilen eröffnet einige präparativ interessante Reaktionen, von denen hier die Acylierung^[79], die Kupplung mit Diazonium-Ionen^[79] und die Bildung von Cyanin-Farbstoffen^[80] erwähnt seien.

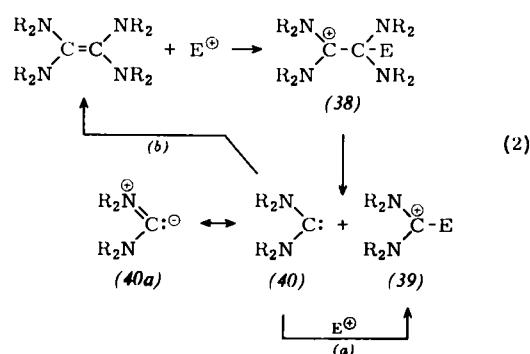


3.2. Reaktionen unter Spaltung des Moleküls

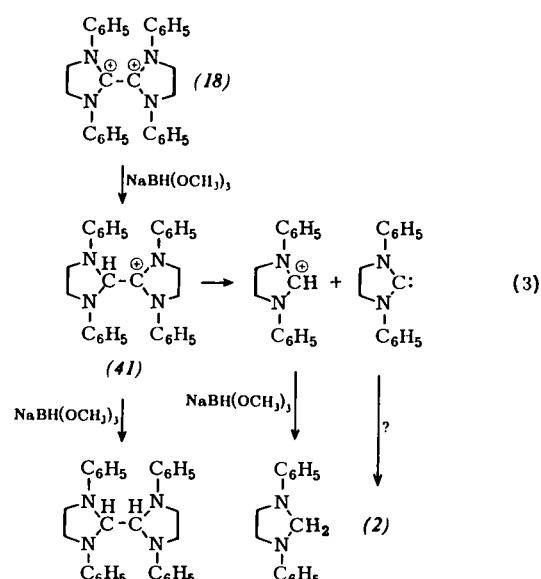
Das bei der Umsetzung von (1) oder (2) mit Elektrophilen resultierende Primäraddukt (38) – teilweise auch das aus (5) entstehende Addukt – neigt stark da-

zu, in ein Carbonium-immonium-Ion (39) und ein nucleophiles Carben (40) zu zerfallen^[91].

Nur in Gegenwart hoher Konzentrationen an wirk samen Nucleophilen gelingt es, (38) vor der Spaltung abzufangen, wie die wenigen im Abschnitt 3.1. beschriebenen Reaktionen von (1) oder (2) zeigen. Die



Spaltung des Moleküls nimmt tatsächlich von der Zwischenstufe (38) ihren Ausgang, denn bei der Reduktion von (18), die über die (38) entsprechende Stufe (41) verläuft, wurden ebenfalls Spaltprodukte erhalten^[31].



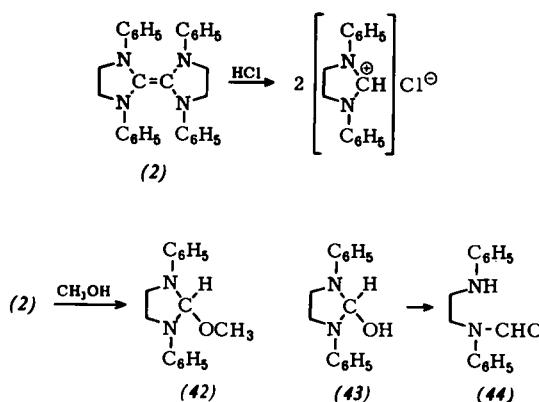
Die Spaltung von (38) in (39) und (40) wird erst dadurch möglich, daß (40) dank der Beteiligung energieärmer Ylid-Strukturen (40a) so weit stabilisiert ist, daß es zu einer guten Abgangsgruppe wird^[81].

Das freigesetzte nucleophile Carben (40) wird vorhandene starke Elektrophile sofort zu (39) addieren [Weg (a) in Gl. (2)]. Bei geringer Konzentration an Elektrophilen oder bei Anwesenheit schwächer Elektrophile hat (40) die Möglichkeit, zum elektronenreichen Ausgangsolenin zurückzudimerisieren^[31] [Weg (b) in Gl. (2), vgl. auch Gl. (3)]. Die Konkurrenz zwischen den Wegen (a) und (b) ist noch nicht untersucht worden.

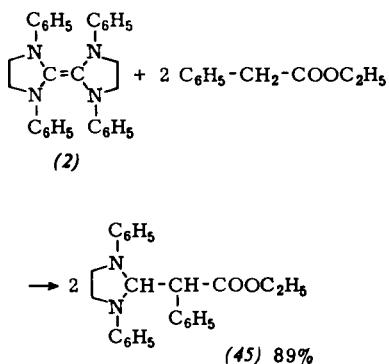
[80] H. W. Wanzlick u. H. Steinmaus, Chem. Ber. 101, 244 (1968).

[81] R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 80, 3719 (1958).

Von Mineralsäuren werden (5)^[42, 72], (29)^[69] und (2)^[4, 82] entsprechend Gl. (2) z. T. quantitativ in Formamidinium-Salze gespalten.



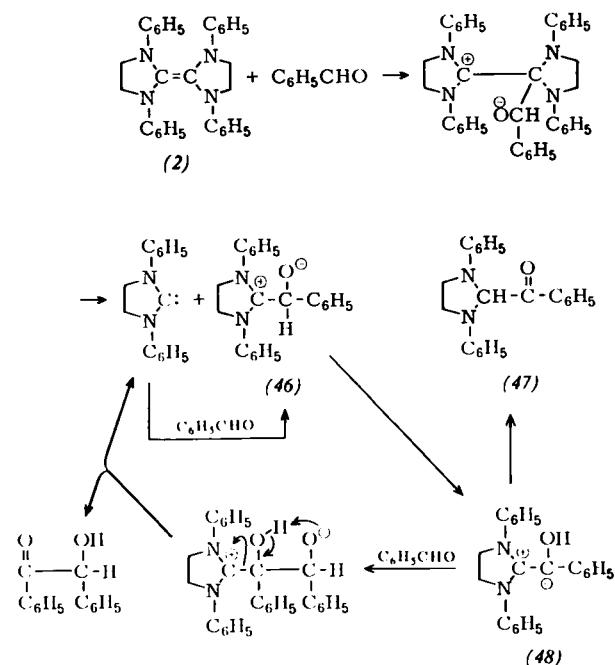
Bei der Umsetzung von (2) mit Methanol erhält man (42). Im schwach sauren^[7] oder selbst im schwach alkalischen Medium^[83] reicht die Protonenaktivität aus, um (2) vermutlich über (43) zu (44) zu hydrolysieren. Die Neutralhydrolyse von (1) bei 160 °C verläuft analog^[50].



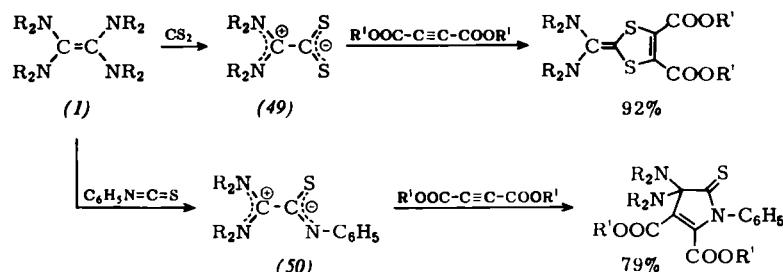
Analog reagieren auch zahlreiche unterschiedliche CH-acide Verbindungen mit (2)^[6, 83-86], (29)^[63] oder (5)^[42] glatt unter Spaltung des Moleküls. Am Beispiel (2) → (45) konnte dabei gezeigt werden, daß

Aldehyde, die keinen aciden α -Wasserstoff haben, addieren sich mit der Carbonyl-Gruppe elektrophil an (5)^[42] oder (2)^[4, 6, 84]. Entsprechend Gl. (2) erhält man so z. B. aus (2) und Benzaldehyd über das Addukt (46) 90% (47)^[84].

Mit der Ketonisierung des Enols (48) zu (47) konkurriert der Angriff weiteren Benzaldehyds auf (48), der zur Bildung von Benzoin führt, ein Vorgang, der



der thiaminkatalysierten Benzoin-Bildung^[81] entspricht. Diese Folgereaktion wird durch elektronenabgebende Substituenten und damit durch Stabilisierung der positiven Ladung in (48) derart begünstigt, daß die Benzoin-Bildung zur Hauptreaktion wird^[84, 87]. Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff oder von Phenylisothiocyanat wird (1) nach Gl. (2) in hoher Ausbeute in die stabilen Betaine (49) und (50) gespalten, die sich leicht am Schwefel alkylieren lassen^[88] bzw. glatt 1,3-dipolare Additionen eingehen^[88, 88a, 89].



die Reaktion reversibel ist^[85]. Da sich in (45) die Aminal-Funktion leicht hydrolysieren läßt, haben diese Reaktionen Bedeutung zur Synthese α -substituierter Aldehyde erlangt.

[82] Z. Z. Ma, C. Y. Chen, H. K. Jiang u. M. Y. Ma, Sci. sinica 17, 299 (1966); Chem. Abstr. 65, 13463 (1966).

[83] H. W. Wanzlick, H. Ahrens, B. König u. M. Riccius, Angew. Chem. 75, 685 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 560 (1963).

[84] H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 3024 (1963).

[85] H. W. Wanzlick u. H. Ahrens, Chem. Ber. 97, 2447 (1964).

[86] H. W. Wanzlick u. H. Ahrens, Chem. Ber. 99, 1580 (1966).

Während (2) von Säurechloriden acylierend nach Gl. (2) gespalten wird, wirkt Acetanhydrid als CH-acide Verbindung auf (2) ein^[83]. Trialkylborane spalten (2) in siedendem Toluol zum Ylid (51), das in einer Reihe

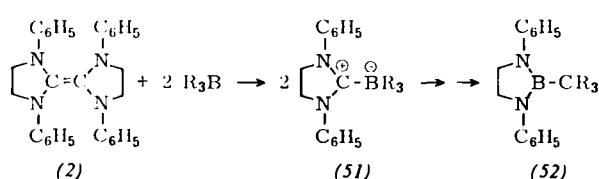
[87] H. W. Wanzlick u. H. Steinmaus, persönliche Mitteilung.

[88] H. E. Winberg u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 87, 2776 (1965).

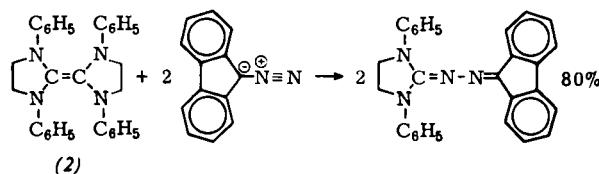
[88a] A. Takamizawa, K. Hirai u. S. Matsumoto, Tetrahedron Letters 1968, 4027.

[89] H. Behringer u. J. Falkenberg, Tetrahedron Letters 1967, 1895.

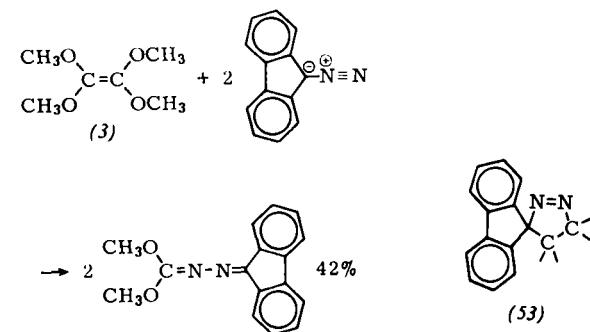
inverser Stevens-Umlagerungen schließlich in 85- bis 95-proz. Ausbeute die 1,3,2-Diazaborolidine (52) liefert [90].



Auch von den nur schwach elektrophilen Diazoverbindungen, z. B. von Diazofluoren, werden (2)^[70,91,92] und (5)^[14] unter Spaltung angegriffen, wobei Azine in guten Ausbeuten entstehen.



Im Gegensatz zur Umsetzung der elektronenreichen Olefine mit Aziden (s. Abschnitt 5.3.) verläuft die Reaktion mit Diazofluoren vermutlich nicht über eine Cycloaddition, denn das Addukt (53) sollte als 1-Pyrazolin^[93] bevorzugt Stickstoff und nicht ein Carben abspalten.



Tetramethoxy-äthylen (3) ergibt mit Diazofluoren^[94] ebenfalls ein Azin, jedoch ist es fraglich, ob es angesichts der relativ geringen Ausbeute überhaupt nach Gl.(2) entstanden ist, denn (3) wird auch von stärkeren Elektrophilen, selbst in Abwesenheit nucleophiler Anionen, nicht nach Gl. (2) aufgespalten (s. Abschnitt 3.1.). Dies steht mit der Überlegung im Einklang, daß eine Spaltung des Moleküls als Folge der Addition eines Elektrophils an ein elektronenreiches Olefin [Gl. (2)] desto mehr begünstigt ist, je stärker das entstehende nucleophile Carben durch Mesomerie stabilisiert ist. Entsprechend erlauben die hier diskutierten Angaben den Schluß, daß die Tendenz zur Spaltung nach Gl. (2) in der Reihe (3) < (5) < (2) ≈ (1) zunimmt.

[90] G. Hesse u. A. Haag, Tetrahedron Letters 1965, 1123.

[91] H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 3503 (1964).

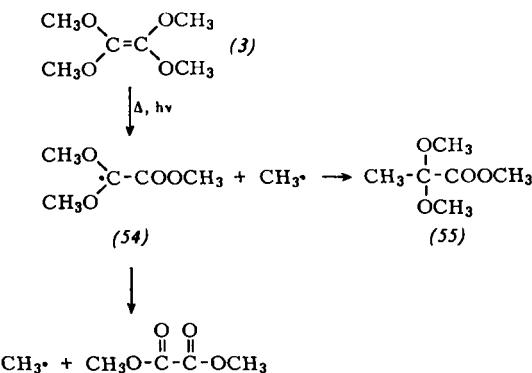
[92] M. Regitz, A. Liedhegener u. D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. 713, 101 (1968).

[93] C. G. Overberger, J. P. Anselme u. J. G. Lombardino: Organic Compounds with Nitrogen-Nitrogen Bonds. Ronald Press, New York 1966, S. 37.

[94] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Tetrahedron Letters 1964, 1365.

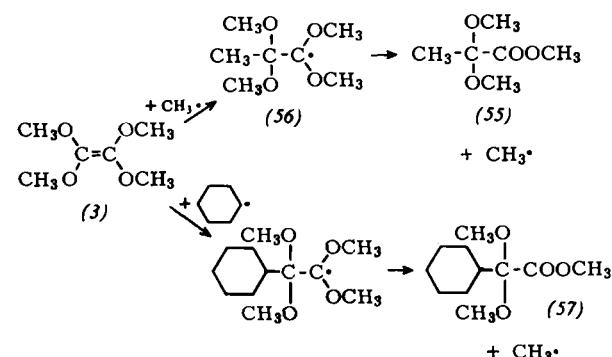
4. Radikalische Reaktionen elektronenreicher Olefine

Einfache Ketenacetale werden durch Erhitzen auf etwa 250 °C homolytisch gespalten^[95]. Demgegenüber liefert Tetramethoxy-äthylen (3) bereits bei 165 °C 17–31 % Dimethyloxalat und 25–50 % α,α -Dimethoxy-propionsäure-methylester (55)^[74] in einer Reaktion, die vermutlich mit der Homolyse einer Methyl-Sauerstoff-Bindung beginnt. Das so gebildete resonanzstabilisierte Radikal (54) kann teilweise mit dem Methyl-Radikal zu (55) rekombinieren. Andererseits zerfällt (54) sehr leicht in Dimethyloxalat und



ein weiteres Methyl-Radikal, wie sich unabhängig zeigen läßt, indem man (54) aus Dimethoxy-essigsäuremethylester und Di-tert.-butylperoxid erzeugt^[35]. Daneben dimerisiert ein geringer Teil von (54) zu Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (16).

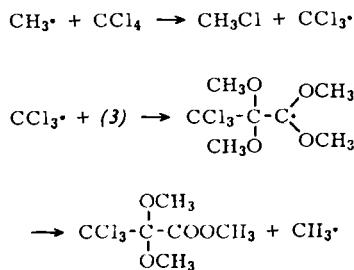
(16) wird auch bei der Thermolyse von (3) in Cyclohexan gebildet, worin ein Teil der Methyl-Radikale durch Kettenübertragung mit dem Lösungsmittel einer Rekombination mit (54) entzogen wird. Sowohl die Methyl- als auch die Cyclohexyl-Radikale können sich an (3) in einer Kettenreaktion addieren: Man erhält z. B. 8 % (57) neben 24 % (55), denn das Primäraddukt, z. B. (56), zerfällt als α,α -Dimethoxyalkyl-Radikal^[96] leicht in ein Methyl-Radikal und (55). Auf jeden Fall zeigt das Verhältnis der Ausbeuten von Dimethyloxalat (Produkt der Start-Reaktion) zu (55)



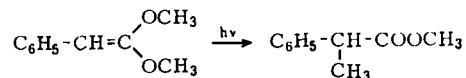
[95] S. M. McElvain u. C. L. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 68, 1917 (1946).

[96] Siehe z. B. E. S. Huyser, R. M. Kellogg u. D. T. Wang, J. org. Chemistry 30, 4377 (1965).

(Produkt der Kettenreaktion) mit 1:1 bis 1,5:1, daß die kinetische Kettenlänge^[*] kurz ist. Das Ausbeute-Verhältnis gibt einen oberen Grenzwert für diese Größe an. Nach dem Erhitzen von Tetramethoxy-äthylen in Tetrachlorkohlenstoff findet man kein Dimethyl-oxalat, sondern es lassen sich mehr als 95 % an β,β,β -Trichlor- α,α -dimethoxy-propionsäure-methylester isolieren^[74,97], als Zeichen dafür, daß die kinetische Kettenlänge der folgenden Reaktion > 25 ist, da die Addition eines Trichlormethyl-Radikals an (3) aus Polaritätsgründen begünstigt ist.



Somit ist die thermische Zersetzung von (3) weder eine reine Radikal-Kettenreaktion noch eine reine Radikal-Käfigreaktion. Da die Photolyse und die Thermolyse von (3) die gleichen Produkte in vergleichbaren Ausbeuten ergeben^[74], dürfte dieser Schluß auch für die Photolyse von (3) gelten, die sich damit von der der Phenylketenacetale unterscheidet, deren analoge Umwandlung rein intramolekular als Radikal-Käfigreaktion abläuft^[98].



Es ist noch ungeklärt, ob sich das lichtempfindliche (1) (55) beim Bestrahlen in ähnlicher Weise zersetzt. (2) liefert beim Erhitzen offensichtlich Radikale; es kann als thermischer Starter für die Oligomerisierung von Perfluorolefinen eingesetzt werden^[82].

5. Cycloadditionen an elektronenreiche Olefine

Bei einigen Cycloadditionen sind die Übergangszustände schwach, aber doch merklich polar^[99]. Deswegen sollten die elektronenreichen Olefine Cycloadditionen bevorzugt an elektrophile Partner eingehen. Auch darin bilden sie das Gegenstück zum Tetracyanäthylen^[11], das wegen seiner ausgeprägten Tendenz zur Cycloaddition an elektronenreiche Partner viel verwendet wird.

[*] Unter kinetischer Kettenlänge versteht man die Zahl der Durchläufe durch die Reaktionskette, die im Mittel von einem Startschritt ausgelöst werden.

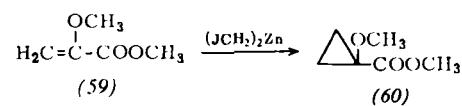
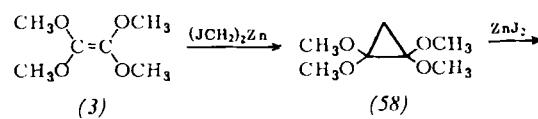
[97] Vgl. die andersartige Reaktion von (1) oder (2) mit CCl_4 (Abschnitt 2.4.).

[98] J. E. Baldwin u. L. E. Walker, J. Amer. chem. Soc. 88, 3769, 4191 (1966).

[99] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, London 1964, S. 739.

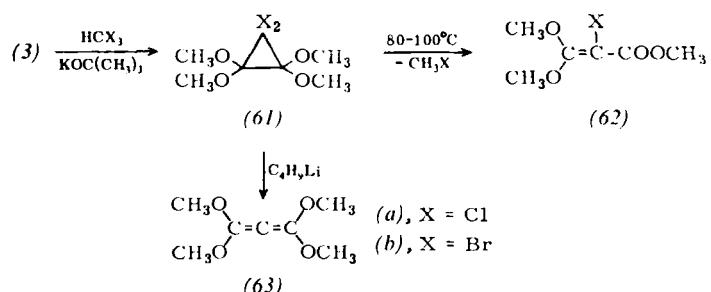
5.1. Bildung dreigliedriger Ringe

Bei der Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (3) mit Carbenoiden^[100] erhält man Derivate des Tetramethoxy-cyclopropans^[16]. Beispielsweise bildet sich bei der Einwirkung von Bis(jodmethyl)zink auf (3) ein Gemisch der Verbindungen (58), (59) und (60), wobei



(59) aus (58) unter der Einwirkung von Zinkjodid entsteht, wie sich unabhängig zeigen ließ. Bindet man daher das bei der Umsetzung von (3) mit Bis(jod-methyl)zink entstehende Zinkjodid teilweise durch Komplexbildung mit 1,2-Dimethoxyäthan, so lässt sich die Ausbeute an (58) auf 20% steigern.

Dibrom- und Dichlor-carbenoid (aus Kalium-tert.-butanolat und Halogenoform^[101]) addieren sich an (3) unter Bildung der 1,1-Dihalogen-tetramethoxy-cyclopropane (61)^[102], die beim Erwärmen in die 2-Halogen-3,3-dimethoxy-acrylsäure-methylester (62) gespalten werden.



(61) ist seinerseits das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des elektronenreichen Tetramethoxy-allens (63), das bei der Umsetzung von (61b) mit Butyllithium in 72-proz. Ausbeute anfällt^[102]. (Zur Möglichkeit einer Reaktion von (1) mit Dichlorcarbenen siehe^[53].)

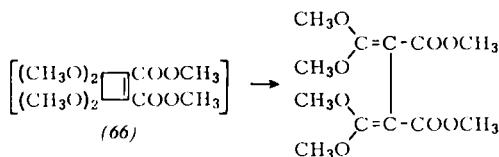
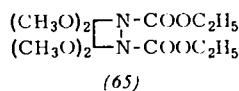
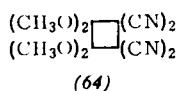
5.2. Bildung viergliedriger Ringe

Tetramethoxy-äthylen geht außerordentlich leicht 1,2-Cycloadditionen an elektrophile Partner ein. So erhält man momentan bereits bei 0 °C mit Tetracyan-äthylen das Addukt (64) (63%) oder durch Addition an

[100] Siehe *G. Köbrich*, *Angew. Chem.* 79, 15 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 41 (1967).

[101] Durch Umsetzung von (3) mit Phenyl(brom-dihalogenmethyl)quecksilber in siedendem Benzol gelangt man unmittelbar zu den Verbindungen (62) [16].

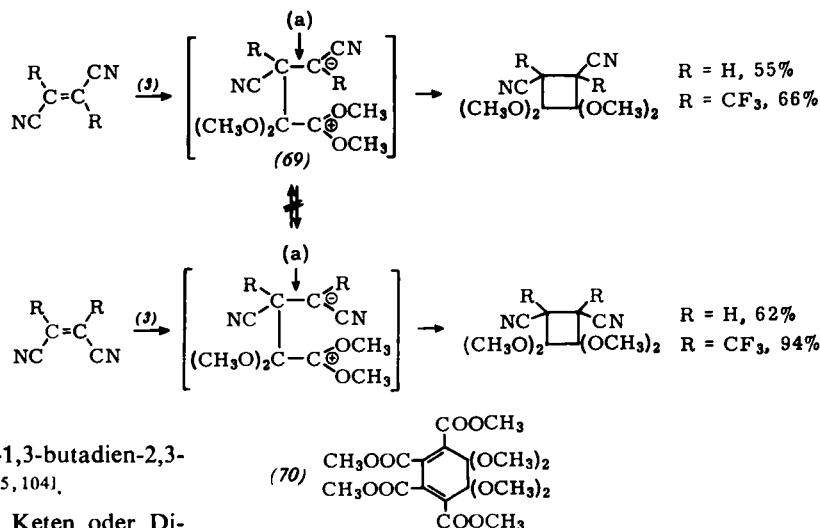
[102] R. W. Hoffmann u. U. Bressel, *Angew. Chem.* 79, 823 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 808 (1967).



Azodicarbonsäure-diäthylester das Diazetidin (65) (98 %) [103].

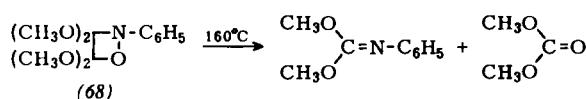
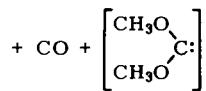
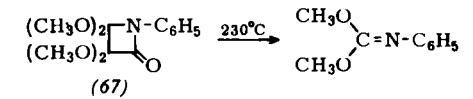
Das aus (3) und Acetylendicarbonsäure-dimethylester entstehende Addukt (66) öffnet bei der Aufarbeitung

rität der Addenden ein 1,4-Dipol zu erwarten [99]. Die Bildung eines 1,4-Dipols (69) könnte sich eventuell dadurch zu erkennen geben, daß in ihm eine Rotation um die Bindung (a) möglich ist. Damit sollten bei der Addition von (3) an ein Paar *cis,trans*-isomerer elektrophiler Olefine jeweils das *cis*- und das *trans*-konfigurierte Addukt zusammen entstehen. Die Addition von (3) sowohl an die 1,2-Dicyanäthylene als auch an die 1,2-Dicyan-1,2-bis(trifluormethyl)äthylene verlief aber zu mehr als 95 % stereospezifisch [16, 106]. Offensichtlich rotiert (69) wesentlich langsamer um die Bindung (a) als es den Ring zu den Cyclobutan-Derivaten schließt. Dafür dürfte die elektrostatisch bedingte räumliche Fixierung der Enden des 1,4-Dipols maßgeblich sein [99]. Die These, daß bei den 1,2-Cycloadditionen an (3) ein 1,4-Dipol durchlaufen wird, wird aber dadurch gestützt [107], daß es bei der Addition von (3) an Acetylendicarbonsäure-dimethylester durch geeignete Reaktionsführung gelang, in 45-proz. Ausbeute das 1:2-Addukt (70) zu fassen [75].



den Ring zum 1,1,4,4-Tetramethoxy-1,3-butadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (97 %) [75, 104].

Nicht nur die Addukte von (3) an Ketene oder Diphenylketen [75] sind von Interesse, sondern auch die in hoher Ausbeute anfallenden Addukte von (3) an Phenylisocyanat, (67) [103], oder an Nitrosobenzol, (68) [103]. (67) und (68) werden beim Erhitzen oder beim Belichten nicht im Sinne ihrer Synthese, sondern unter Bildung von *N*-Phenyl-imidokohlensäure-dimethylester gespalten [73, 75].



Die thermischen 1,2-Cycloadditionen an (3) sollten nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [105] zweistufig verlaufen. Als Zwischenstufe ist wegen der unterschiedlichen Pola-

[103] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Angew. Chem. 76, 346 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 380 (1964).

[104] Damit revidieren wir unsere ursprüngliche [103] Formulierung.

[105] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

Es ist bisher noch nicht gelungen, Addukte von 1,3-Dipolen an elektronenreiche Olefine in Substanz zu fassen. Jedoch konnten Quast und Hünig [46] die intermediäre Bildung von Cycloaddukten bei der Reaktion von (5) mit Aziden (71) wahrscheinlich machen. In Analogie zur Umsetzung von Enoläthern [108] oder Enaminen [109] mit Aziden sollte auch aus (5) mit einem Azid (71) zunächst ein Triazolin (72) entstehen. (72) zerfällt dann in ein Imin (73), Stickstoff und das nucleophile Carben (74), wobei nicht sicher ist, ob (73) und (74) über eine Diazo-Verbindung als weitere Zwischenstufe [109, 110] freigesetzt werden. In jedem Fall weist die Induktionszeit bei der Stickstoff-Entwicklung auf die Bildung einer Zwischenstufe hin [111].

[106] Die Konfigurationszuordnung der Addukte beruht auf der Annahme einer Retention der Konfiguration bei der Cycloaddition.

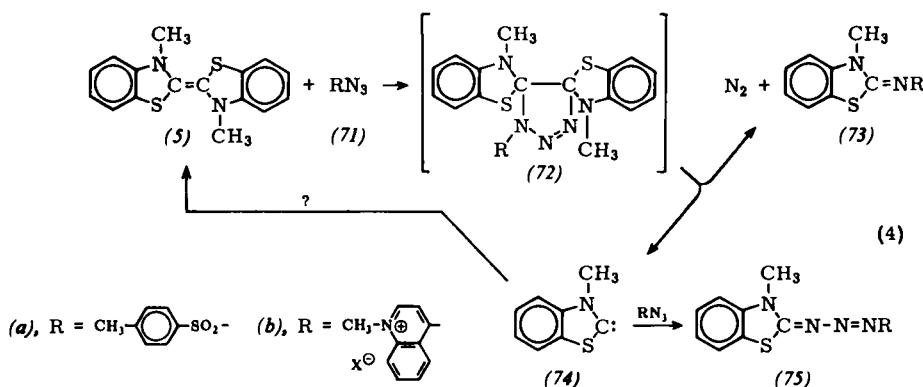
[107] R. Huisgen, K. Herbig u. M. Morikawa, Chem. Ber. 100, 1107 (1967), und frühere Mitteilungen.

[108] R. Huisgen u. G. Szeimies, Chem. Ber. 98, 1153 (1965).

[109] R. Fusco, G. Bianchetti, D. Pocar u. R. Ugo, Chem. Ber. 96, 802 (1963).

[110] G. Bianchetti, D. Pocar, P. D. Croce u. A. Vigevani, Chem. Ber. 98, 2715 (1965); K. D. Berlin u. M. A. R. Khayat, Tetrahedron 22, 975 (1966); J. Kučera u. Z. Arnold, Tetrahedron Letters 1966, 1109.

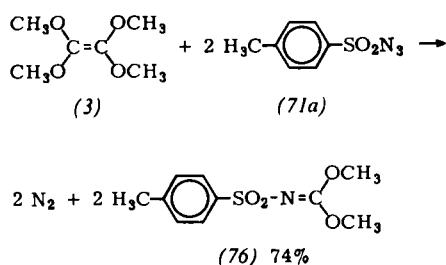
[111] H. Quast, persönliche Mitteilung.



Diese Abhängigkeit der Produkt-Ausbeuten von der Elektrophilie des verwendeten Azids läßt sich mit der Annahme eines Triazolins als Zwischenstufe befriedigend deuten. Würde dagegen die Umsetzung von (5) mit (71) der Gl. (2) folgen, so sollte unabhängig von der Elektrophilie des eingesetzten Azids nur das Triazin-Derivat (75) entstehen.

Bei der Reaktion der Tetraamino-äthylen mit Aziden erhält man analog Guanidin- und Triazin-Derivate nebeneinander^[88]; wenn aber die Triazin-Derivate überwiegen, könnte hier eine Reaktion nach Gl. (2) mit der nach Gl. (4) konkurrieren.

Weit weniger Rückschlüsse lassen sich aus der Reaktion von (3) mit Aziden ziehen, bei der man nur Derivate des Imidokohlensäure-dimethylesters (76) erhält^[94]. Solange unbekannt ist, ob das (75) entsprechende Triazin-Derivat unter den Reaktionsbedingungen stabil ist oder leicht in (76) und Stickstoff



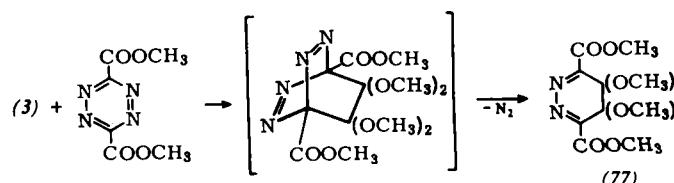
zerfällt, läßt sich nur durch Markierungsversuche feststellen, ob die Umsetzung von (3) mit (70a) ebenfalls Gl. (4) folgt. In diesem Fall müßte das Dimethoxy-carben zu Tetramethoxy-äthylen redimerisieren. Sicher verdankt jedoch (76) seine Entstehung nicht einer Dissoziation von Tetramethoxy-äthylen in zwei Dimethoxy-carben-Fragmente, denn eine kinetische Untersuchung zeigte^[112], daß die Umsetzung je erster

[112] U. Bressel, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1966.

Ordnung bezogen auf Tetramethoxy-äthylen und auf Tosylazid ist, was sich mit einem Reaktionsablauf nach Gl. (2) oder nach Gl. (4) vereinbaren läßt.

5.4. Bildung sechsgliedriger Ringe

Wenn elektronenreiche Olefine überhaupt Diels-Alder-Additionen eingehen, dann sollten es Additionen mit „inversem Elektronenbedarf“ sein^[113]. Während (3) von Hexachlorcyclopentadien dank des allyl-ständigen Chlors alkyliert wurde^[79], gelang es, (3) mit dem 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester in 70-proz. Ausbeute über das Diels-Alder-Addukt zu (77) umzusetzen^[114].



6. Schlußbetrachtung

Die Untersuchung der elektronenreichen Olefine wurde entscheidend von der Absicht vorangetrieben, aus ihnen nucleophile Carbene freizusetzen. Wenn diese auch bei zahlreichen Reaktionen der elektronenreichen Olefine auftreten, so zeigte sich doch, daß der Wunsch, sie durch Dissoziation der elektronenreichen Olefine darzustellen, sich in der Regel nicht realisieren läßt. Dafür stieß man aber auf zahlreiche neuartige Reak-

Tabelle 3. Reaktivität der Olefine mit vier (+ M)-Substituenten.
(R₂N)₂C=C(NR₂)₂ (RO)₂C=C(OR)₂ F₂C=C(F₂)₂

Addition von Elektrophilen	++	++	-
Spaltung des Moleküls bei Reaktion mit Elektrophilen	++	-	-
Addition von Radikalen	?	+	++
Cycloadditionen	?	++	+++
Addition von Nucleophilen	?	?	++

[113] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

[114] J. Sauer, persönliche Mitteilung.

tionen; die hier diskutierten Beispiele lassen die Breite der Anwendungsmöglichkeiten der elektronenreichen Olefine in der synthetischen organischen Chemie erkennen.

Bei den hier besprochenen elektronenreichen Olefinen und beim Tetrafluor-äthylen zeigt sich eine charakteristische Abstufung in der Reaktivität (siehe Tabelle 3). Die zahlreichen Fragezeichen dokumentieren, daß die

Untersuchung der elektronenreichen Olefine keineswegs abgeschlossen ist; man kann darauf vertrauen, daß dieser Zweig der organischen Chemie auch weiterhin zu Überraschungen Anlaß gibt.

Die hier wiedergegebenen Untersuchungen unseres Arbeitskreises wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [A 660]

Nucleophile Reaktionen von Carbonylmetall-Anionen mit Fluorkohlenstoffverbindungen

VON M. I. BRUCE UND F. G. A. STONE^[*]

Aus Carbonylmetallationen und Fluorkohlenstoffverbindungen lassen sich Komplexe mit Kohlenstoff-Metall-Bindungen herstellen. Ihre Bildung hängt vom nucleophilen Verhalten der Anionen und von der Empfindlichkeit der Fluorkohlenstoffverbindungen gegenüber nucleophilem Angriff ab.

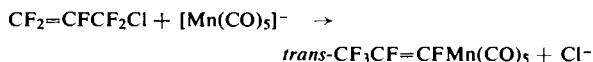
1. Einleitung

Schon seit einiger Zeit ist bekannt, daß die in mehrkernigen Metallcarbonylen wie $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$ usw. und ihren Derivaten vorliegenden Metall-Metall-Bindungen durch Alkalimetalle in Form von Dispersionen oder Amalgamen unter Bildung der entsprechenden Carbonylmetall-Anionen gespalten werden können^[1]. Auch andere Reduktionsmittel sind dazu imstande: z. B. fand King^[2], daß Tetrakis(dimethylamino)äthan $Co_2(CO)_8$, $V(CO)_6$ oder $[\pi-C_5H_5Mo(CO)_3]_2$ zu den korrespondierenden Anionen reduziert, wenngleich es weniger wirksam ist als Alkalimetalle (es reagiert beispielsweise nicht mit $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ oder $[\pi-C_5H_5NiCO]_2$). Eine Übersicht über die Chemie der Carbonylmetallationen ist bereits erschienen^[1].

In Fluorkohlenstoffverbindungen ist die Elektronendichte am Kohlenstoff kleiner als in entsprechenden Kohlenwasserstoffen, was einen nucleophilen Angriff erleichtert und andererseits die Fähigkeit dieser Moleküle, als Partner bei elektrophilen Reaktionen aufzutreten, herabsetzt. Diese Tendenzen treten in Gegenwart von π -Elektronen noch stärker hervor und erreichen bei aromatischen und heterocyclischen Polyfluorverbindungen ein Maximum; die Chemie dieser Verbindungen wird von nucleophilen Reaktionen beherrscht. Von Chambers und Mobbs^[3] sind Ionen-

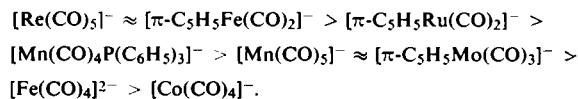
reaktionen olefinischer, von Tatlow^[4] solche aromatischer Fluorkohlenstoffverbindungen zusammenfassend beschrieben worden.

Die zuerst untersuchte nucleophile Reaktion zwischen einem Carbonylmetallation und einem fluorierten Kohlenwasserstoff war die Umsetzung von Pentacarbonylmanganat(-i) mit Perfluorallylchlorid zu Pentacarbonyl-*trans*-perfluorpropenylmangan^[5,6].



Dieser Reaktionstyp hat seither für die Synthese von Fluorkohlenstoffderivaten der Übergangsmetalle, in denen σ -Bindungen zwischen Metall und Kohlenstoff vorliegen, besondere Bedeutung erlangt und zu zahlreichen neuen Verbindungen geführt.

Aus empirischen Beobachtungen^[7,8] über die Reaktivität verschiedener Anionen ergibt sich folgende Reihe mit abnehmendem nucleophilem Charakter:



Aus elektrochemischen Daten und Reaktionsgeschwindigkeiten wurde vor kurzem auch eine halbquantitative Abschätzung der Reaktivität abgeleitet (den Zah-

[4] J. C. Tatlow, Endeavour 22, 89 (1963).

[5] H. D. Kaez, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 763 (1960).

[6] W. R. McClellan, J. Amer. chem. Soc. 83, 1598 (1961).

[7] G. W. Parshall, J. Amer. chem. Soc. 86, 361 (1964).

[8] P. W. Jolly, M. I. Bruce u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) 1965, 5830.

[*] Dr. M. I. Bruce und Prof. Dr. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, the University
Bristol 8 (England)

[1] R. B. King, Advances organometallic Chem. 2, 157 (1964).

[2] R. B. King, Inorg. Chem. 4, 1518 (1965).

[3] R. D. Chambers u. R. H. Mobbs, Advances Fluorine Chem. 4, 50 (1965).