

## 6. Zusammenfassung

Für zahlreiche Phosphor-Schwefel-Verbindungen ergeben sich P-S-Kraftkonstanten zwischen 2.06 und 5.21 mdyn/Å. Die Unterschiede lassen sich auf vier Faktoren zurückführen, die an Beispielen getrennt nachgewiesen werden konnten. Die Änderungen (maximal 40%) bei verschiedener Hybridisierung gehen auf den verschiedenen s-Anteil der Bindungen zurück: Verringerter s-Anteil bedeutet Erniedrigung der Kraftkonstante. Einen deutlichen Einfluß auf die Kraftkonstanten haben auch die übrigen Bindungspartner. Beim vierbindigen Phosphor bringt die Erhöhung der Elektronegativität der Partner eine deutliche Erhöhung (bis zu 30%) der  $k(P-S)$ -Werte. Beim dreibindigen Phosphor ist kaum eine Beeinflussung festzustellen. Im Falle der Phosphor-Schwefel-Bindung hat der Übergang von neutralen Molekülen zu negativ geladenen Ionen eine Erniedrigung der Kraftkonstanten zur Folge. Schließlich wurde an vielen

Verbindungen des Typs S-PX<sub>3</sub> festgestellt, daß diese Bindung partiellen Doppelbindungscharakter aufweist in Abhängigkeit von der Elektronegativität der übrigen Bindungspartner. So hat SPF<sub>3</sub> die Bindungsordnung 1.9, SP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hingegen 1.3. Daneben bewirken die Bindungspartner mit d-Elektronen einen merklich verstärkenden Effekt, wie es auch für die O=P-Bindung beobachtet worden ist.

Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Bereitstellung der Spektrographen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung der Arbeiten. Weiterhin danke ich den Herren Dr. Fritzowsky, Dr. Köttgen, Dr. Ombarek, Dr. Pohl und Dipl.-Chem. Puley für die Darstellung und spektroskopische Untersuchung der diskutierten Verbindungen sowie den Herren Dr. Blaich, Dipl.-Chem. Lentz, Dipl.-Chem. Puley, Dr. Sawodny und Dr. Sirag Eldin für die Berechnung der Kraftkonstanten.

Eingegangen am 3. Januar 1969 [A 697]

## Cycloadditionen mit polaren Zwischenstufen

Von R. Gompper<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor H. Bredereck zum 65. Geburtstag gewidmet

Eine Diskussion der Kriterien, die zur experimentellen Unterscheidung einstufiger von zweistufigen Cycloadditionen herangezogen worden sind, läßt erkennen, daß brauchbare Aussagen meist die Isolierung oder das Afsangen von Zwischenprodukten voraussetzen; die Isolierung von Zwischenprodukten hat aber auch präparative Bedeutung.

### 1. Einleitung: Mechanistische Kriterien

Eine Vielzahl von Originalarbeiten und zahlreiche Zusammenfassungen über Cycloadditionen<sup>[1]</sup> zeugen von der präparativen und theoretischen Bedeutung dieses Reaktionsprinzips. Cycloadditionen können ein- oder zweistufig ablaufen (bei mehr als zwei Komponenten sind auch mehr als zwei Stufen möglich). Die Einstufenreaktion (vgl. Abb. 1) weist nur einen Übergangszustand auf; bei der Zweistufenreaktion wird zunächst ein dipolares Zwischenprodukt gebildet (Radikalprozesse sollen hier außer Betracht bleiben), das dann entweder cyclisiert oder, falls Prototropic möglich ist, zu einem Substitutionsprodukt weiterreagiert. Außerdem bestehen noch die Möglichkeiten, daß „synchron“ gebildete Cycloaddukte in Dipole

übergehen und daß Ein- und Zweistufencycloadditionen nebeneinander ablaufen.

Wann ist mit einer Zweistufen-Cycloaddition zu rechnen?

1. Zweistufen-Cycloadditionen sind zu erwarten, wenn einstufige Mehrzentrenprozesse nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[2-4]</sup> verboten sind.

2. Polare Zweistufen-Cycloadditionen sind in Betracht zu ziehen, wenn die in dipolaren Zwischenprodukten auftretenden Ladungen durch Substituenten ausreichend stabilisiert werden können.

Unter diesen Voraussetzungen ist es notwendig, jeweils experimentell zu prüfen, ob eine Cycloaddition ein- oder zweistufig vorstatten geht. Folgende Kriterien sind dazu herangezogen worden:

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395, 2046, 2511, 4388, 4389 (1965).

[2] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, Accounts chem. Res. 1, 17 (1968).

[3] S. I. Miller, Advances in Physical Organic Chemistry 6, 185 (1968); G. B. Gill, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 22, 338 (1968).

[\*] Prof. Dr. R. Gompper  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

[1] Zur Definition s. bei R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968).

1. Isolierung oder Nachweis (spektroskopisch, kinetisch, Abfangreaktionen) von Zwischenprodukten.
2. Stereochemie. Stereospezifität ist die logische Folge einer synchronen Cycloaddition. Bei Zweistufen-Cycloadditionen hängt der stereochemische Ablauf von den relativen Geschwindigkeiten des Ringschlusses und der inneren Rotation im Dipol ab. Mehrere Beispiele lehren (tert.-Butylvinylsulfid oder Äthylvinyläther + 1,2-Dicyan-1,2-bis(trifluormethyl)äthylen<sup>[5]</sup>, Tetramethoxyäthylen + 1,2-Dicyanäthylen<sup>[6]</sup>, 4-Methyl-1,2-butadien + Malein- oder Fumarsäuredimethylester<sup>[7,8]</sup>, Dehydrobenzol + Äthylpropenyläther<sup>[9]</sup> oder 1,2-Dichloräthylen<sup>[10]</sup>; Zerfall von Episulfonen<sup>[11,12]</sup> und Decarboxylierung von  $\beta$ -Lactonen<sup>[13]</sup>), daß zweistufige Cycloadditionen oder der zweistufige Zerfall von Cycloaddukten stereospezifisch oder doch stark stereoselektiv verlaufen können. Voraussetzung für diese Stereospezifität ist, daß die intermediär auftretenden Dipole nicht die allein durch elektrostatische Anziehung der Ladungszentren begünstigte Struktur (1) – für den Fall von 1,4-Dipolen dargestellt –, sondern die vorwiegend durch Ladungsübertragung (charge transfer) „fixierte“ Struktur (2)



D = Elektronendonator; A = Elektronenacceptor

haben. Die Farbigkeit einiger stabiler 1,4-Dipole spricht für (2). Als Argument für (2) ist auch die Tatsache zu werten, daß die Umsetzung von *trans*-1,2-Dicyan-1,2-bis(trifluormethyl)äthylen mit *cis*-n-Propylpropenyläther (analog die *cis-cis*-Kombination) im polaren Solvens weniger umgelagertes Cycloaddukt liefert als im unpolaren<sup>[5]</sup>.

3. Substituenteneffekte und Orientierungsphänomene. Substituenten, die in polaren oder dipolaren Zwischenprodukten zur Stabilisierung der Ladungen beitragen, dürfen dies auch im Übergangszustand tun und damit zweistufige Cycloadditionen entweder ermöglichen oder ihre Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu Systemen mit „neutralen“ Substituenten erhöhen. Das sollte es erlauben, Zweistufen-Cycloadditionen zu

- [5] S. Proskov, H. E. Simmons u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 88, 5254 (1966).
- [6] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).
- [7] E. Kiefer u. M. Y. Okamura, J. Amer. chem. Soc. 90, 4187 (1968).
- [8] W. R. Dolbier jr. u. S. Dai, J. Amer. chem. Soc. 90, 5028 (1968).
- [9] H. H. Wasserman, A. J. Solodar u. L. S. Keller, Tetrahedron Letters 1968, 5597; vgl. I. Tabushi, R. Oda u. K. Okazaki, ibid. 1968, 3743.
- [10] M. Jones jr. u. R. H. Levin, Tetrahedron Letters 1968, 5593.
- [11] F. G. Bordwell, J. M. Williams jr., E. B. Boyt jr. u. B. B. Jarvis, J. Amer. chem. Soc. 90, 429 (1968).
- [12] L. A. Paquette, Accounts chem. Res. 1, 209 (1968).
- [13] D. S. Noyce u. E. H. Banitt, J. org. Chemistry 31, 4043 (1966).

erkennen. Dem ist aber entgegenzuhalten, daß auch Einstufen-Cycloadditionen polare Übergangszustände haben (vgl. Abb. 1) und deshalb ebenso auf die Variation von Substituenten ansprechen können.

Cycloadditionen, bei denen die Orientierung der Partner im Addukt der Polarität der Substituenten zuwiderläuft, sind mit Sicherheit nicht polar zweistufig. 4. Lösungsmittleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit (RG). Es wird häufig argumentiert, polare Zweistufen-Cycloadditionen müßten durch polare Lösungsmittel kräftig beschleunigt werden und es sei daher ein fehlender oder schwacher Lösungsmittleinfluß auf die RG als Beweis für eine einstufige Cycloaddition anzusehen. Dieser Auffassung liegt die für  $S_N$ -Reaktionen entwickelte Solvenstheorie von Hughes und Ingold<sup>[14]</sup> zugrunde (wegen der vielfältigen spezifischen Wechselwirkungen zwischen Solvens und Substrat erfaßt sie allerdings nur einen Teilaspekt des Lösungsmittelproblems<sup>[15,16]</sup>); bei Cycloadditionen käme es demnach im wesentlichen auf den Unterschied in den Dipolmomenten von Ausgangsprodukten und Übergangszustand an (zur theoretischen Behandlung der Reaktionen von Dipolmolekülen mit Dipolmolekülen vgl.<sup>[17,18]</sup>).

Im Zusammenhang mit den schon genannten spezifischen Wechselwirkungen zwischen Solvens und Reaktionspartnern oder Übergangszustand sind noch folgende Faktoren bei der Diskussion des Solvenseinflusses auf Cycloadditionen zu beachten: Umordnung der Lösungsmittelstruktur (vgl.<sup>[19]</sup>); „eingebaute Solvation“<sup>[20,21]</sup> entsprechend (1) und (2); unterschiedliche „Härte“<sup>[22,23]</sup> der Ladungszentren in den entlang der Reaktionskoordinate auftretenden Spezies und damit unterschiedliche Wechselwirkung mit den jeweils gewählten Solventien.

Auch bei ausschließlicher Anwendung der Hughes-Ingold-Theorie muß man aber davon ausgehen, daß Zweistufen-Cycloadditionen Folgereaktionen sind und deshalb der Solvenseffekt von der Relation der Aktivierungsenergien  $E_a^1$  und  $E_a^2$  der beiden Stufen abhängt (vgl. Abb. 1; die Solvatation der Ausgangs- und Endprodukte ist vereinfachend nicht berücksichtigt). Ist die Bildung des Dipols irreversibel und  $E_a^1 \gg E_a^2$ , so ist in allen Solventien der erste Schritt RG-bestimmend, und daher ist mit einer Erhöhung der RG beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln zu rechnen. Ist  $E_a^1 \ll E_a^2$ , so muß umgekehrt

- [14] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 345.
- [15] Ch. Reichardt u. K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. 11, 1 (1968).
- [16] A. J. Parker, Advances in Physical Organic Chemistry 5, 173 (1967).
- [17] S. Gladstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York 1941, S. 422.
- [18] E. S. Amis: Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanisms. Academic Press, New York 1966, S. 59–69.
- [19] C. Ritchie, G. A. Skinner u. V. G. Badding, J. Amer. chem. Soc. 89, 2063 (1967).
- [20] J. F. Bunnett u. R. J. Morath, J. Amer. chem. Soc. 77, 5051, 5055 (1955).
- [21] G. Illuminati, Advances in Heterocyclic Chemistry 3, 308 (1964).
- [22] R. G. Pearson u. J. Songstad, J. Amer. chem. Soc. 89, 1827 (1967).
- [23] G. Klopman, J. Amer. chem. Soc. 90, 223 (1968).

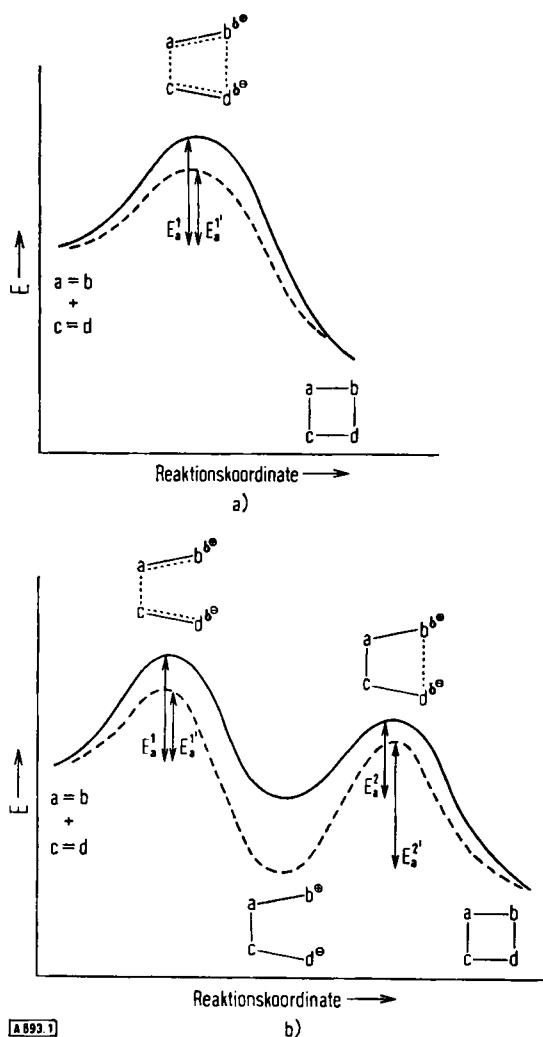


Abb. 1. Lösungsmitteleinfluß auf die Aktivierungsenergien  $E_a$  von Einstufen-Cycloadditionen (a) mit polarem Übergangszustand und von Zweistufen-Cycloadditionen (b). — unpolares, ---- polares Solvens.

stets eine Abnahme der RG erwartet werden. Ist dagegen  $E_a^1 \approx E_a^2$ , so könnte auch der in Abbildung 1b wiedergegebene Fall eintreten, daß im unpolaren Solvens  $E_a^1 > E_a^2$ , im polaren Solvens  $E_a^{1'} < E_a^{2'}$  ist. Da  $E_a^1 < E_a^2$ , sollte sich, vereinfacht dargestellt, eine (geringe) Abnahme der RG beim Wechsel vom unpolaren zum polaren Solvens ergeben. Generell müßten hier relativ kleine positive oder negative Solvenzeffekte resultieren. Eine Erhöhung der RG im polaren Solvens ist stets zu erwarten, wenn die Dipolbildung reversibel ist. — Unter diesen Voraussetzungen ist eine Entscheidung zwischen Ein- und Zweistufen-Cycloadditionen nur bei einem sehr großen Solvenseffekt möglich.

Es kommt hinzu, daß der Übergangszustand der ersten Stufe einer Zweistufen-Cycloaddition (Abb. 1b) und der einer Einstufen-Cycloaddition (Abb. 1a), bei der die beiden neuen Bindungen nicht vollkommen synchron geschlossen werden, ähnliche Struktur und Polarität haben müssen. Falls also der erste Schritt einer Zweistufen-Cycloaddition RG-bestimmend ist, muß das Lösungsmittel bei diesen beiden Typen von Cycloadditionen einen ähnlichen Einfluß auf die RG haben.

Tabelle 1. Solvenzeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Cycloadditionen und Vergleichsreaktionen (die Reaktionen sind auf S. 351 abgedruckt).

Reaktion	Lit.	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (cal grad <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$k_{\text{Acetonitril}} / k_{\text{Cyclohexan}}$
(1)	[24]		-53	$6,3 \cdot 10^4$
(2)	[25]	6	-49	$\approx 10^3$ [a]
(3)	[5]			2160 [b]
(4)	[26]			1100 [c]
(5)	[27]			200
(6)	[28]			35–830
(7)	[29]	9,3	-40	160
(8)	[30]			120
(9)	[31]			26 [d] [32]
(10)	[33]	6	-41	26
(11)	[34]			23 [e]
(12)	[35]	12	-36	$\leq 10$ [f]
(13)	[36]	7,5	-38	$\leq 10$ [f]
(14)	[33]	10	-47	4,5
(15)	[37]			$\approx 2$ [g]
(16)	[7]			$< 2$ [h]

[a]  $\text{KAceton}/\text{kCFCl}_3$ . [b]  $\text{kCH}_3\text{CN}/\text{kCCl}_4$ .  
 [c]  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{CN}/\text{kCyclohexan}$ . [d]  $\text{k}-\text{Hexan}/\text{kCH}_3\text{CN}$ .  
 [e]  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{CN}/\text{kÄther}$ . [f] Durchschnittswerte für 1,3-dipolare Cycloadditionen [38, 39] und Diels-Alder-Reaktionen [39, 40].  
 [g]  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{NO}_2/\text{kCCl}_4$ . [h]  $\text{kDMSO}/\text{kCyclohexan}$ .

Daß diese Überlegungen den herrschenden Verhältnissen gerecht werden, zeigt Tabelle 1. Man erkennt, daß zwar die Reaktionen (1) bis (3) relativ große Solvenzeffekte aufweisen, daß aber (5), obwohl mechanistisch eng mit (1) bis (3) verwandt, schon stark „abfällt“ und sich kaum von der Keten-Enoläther-Reaktion (7) abhebt. Die eine Dipol-Zwischenstufe passierende Addition (6) gehört ebenso zu dieser Gruppe wie die  $S_N2$ -Reaktion (4) und die zweistufige Diels-Alder-Reaktion (8). Die unter (10) und (14) aufgeführten Cycloadditionen eines Ketens an Vinylketone, die man als Zweistufenreaktionen zu bezeich-

[24] J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 84, 2210 (1962); D. W. Wiley, persönliche Mitteilung an R. Huisgen.

[25] R. Gompper, B. Wetzel u. W. Elser, Tetrahedron Letters 1968, 5519.

[26] H. Grimm, H. Ruf u. H. Wolff, Z. physik. Chem., Abt. B 13, 301 (1931).

[27] J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 84, 2216 (1962).

[28] B. Giese, Dissertation, Universität München 1969.

[29] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, Tetrahedron Letters 1968, 4485.

[30] R. Gompper u. G. Hultsch, unveröffentlicht.

[31] W. Steglich, G. Höfle, W. König u. F. Weygand, Chem. Ber. 101, 308 (1968).

[32] R. Gompper u. J. Stetter, unveröffentlicht.

[33] R. Gompper u. K.-P. Paul, unveröffentlicht; K.-P. Paul, Dissertation, Universität München 1969.

[34] J. C. Cox, J. chem. Soc. (London) 119, 142 (1921).

[35] R. Huisgen, G. Szeimies u. L. Möbius, Chem. Ber. 100, 2494 (1967).

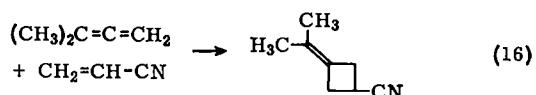
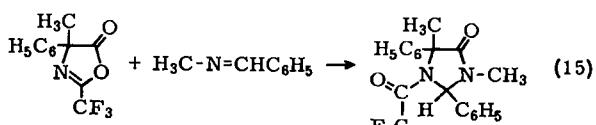
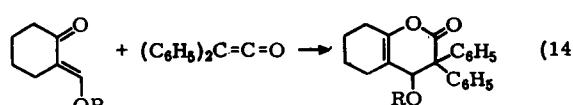
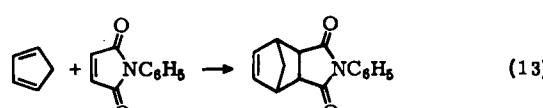
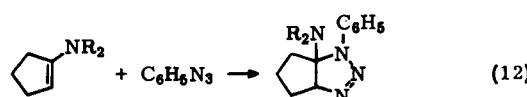
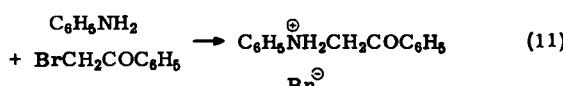
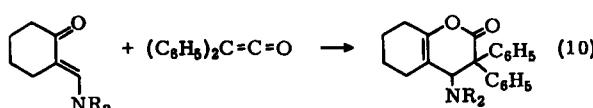
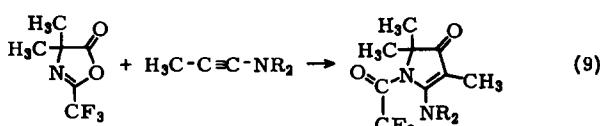
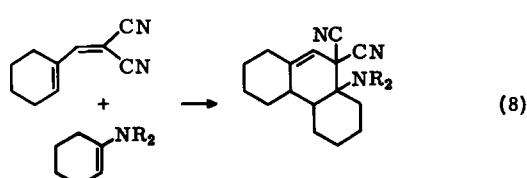
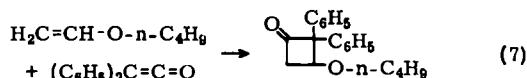
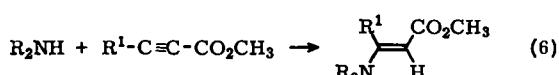
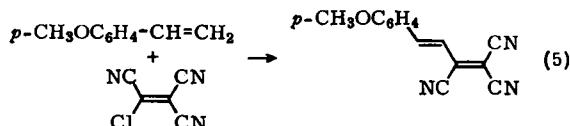
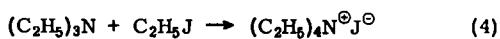
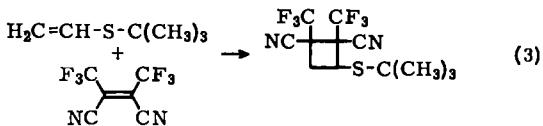
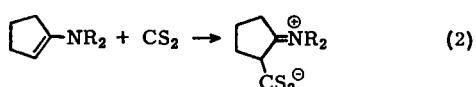
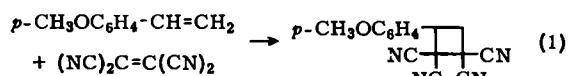
[36] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

[37] W. Steglich u. G. Höfle, persönliche Mitteilung.

[38] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 564, 633 (1963).

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

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



Reaktion (2), R = CH<sub>3</sub>

Reaktion (6), R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, 2 H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-  
R' = H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

Reaktion (8), R<sub>2</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

Reaktion (9), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Reaktion (10), R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

Reaktion (12), R<sub>2</sub> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-

Reaktion (14), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

nen geneigt ist (Ketene liefern mit 1,3-Dienen normalerweise viergliedrige Ringe; s. Abschnitt 2.2.1.), zeigen praktisch denselben Solvenseffekt wie die synchronen Cycloadditionen (12) und (13). Auch die S<sub>N</sub>2-Reaktion (11), deren Übergangszustand in der Nähe des Produkts liegen dürfte<sup>[41]</sup>, ist durch einen recht kleinen Einfluß des Lösungsmittels auf die RG ausgezeichnet. Erwartungsgemäß unbedeutend ist das Solvens bei der radikalischen Cycloaddition (16). Demgegenüber fällt besonders auf, daß man kaum eine Beeinflussung der Cycloadditionen (9) und (15) findet, die mit Sicherheit über dipolare Zwischenprodukte laufen.

Nicht nur die RG von Cycloadditionen, auch die Produktzusammensetzung kann durch Lösungsmittel beeinflußt werden. Die Solvatation der Dipole verändert ihre Reaktivität; der Ringschluß zum Cycloaddukt kann unter Umständen von einer Prototropie-Bildung von Substitutionsprodukten – und/oder der Addition von Dipolarophilen überlagert werden. Den Ionenpaaren bei S<sub>N</sub>-Reaktionen werden wohl analog solvatisierte Dipole bei Cycloadditionen entsprechen. In unpolaren Solventien mögen Dipole von der Art der inneren Ionenpaare die Abgrenzung von Zweistufen-Cycloadditionen und Einstufen-Cycloadditionen mit polarem Übergangszustand problematisch machen.

##### 5. Kinetische Isotopeneffekte (vgl. [8, 40]).

6. Aktivierungsparameter. Legt man die Erfahrungswerte der Diels-Alder-Reaktion<sup>[39, 40]</sup> als Modell-Mehrzentren-Cycloaddition zugrunde, so muß man in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen für einstufige Cycloadditionen generell relativ kleine Aktivierungsenthalpien und stark negative Aktivierungsentropien erwarten. Tabelle 1 offenbart, daß dies zwar notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzungen für einstufige Cycloadditionen sind: Die Daten zweistufiger Cycloadditionen liegen im gleichen Bereich.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Kriterien 2 bis 6 nur in Sonderfällen brauchbar sind. So mit verbleibt im wesentlichen das Kriterium 1. Unter diesem Aspekt sollen im folgenden die wichtigsten

[41] Siehe [17], dort S. 418, 419.

Beispiele für Zweistufen-Cycloadditionen vorgestellt werden (für manche Reaktion mag auch eine andere als die angegebene Deutung möglich sein). Es muß hervorgehoben werden, daß Ein- und Zweistufen-Cycloadditionen ähnlich wie S<sub>N</sub>2- und S<sub>N</sub>1-Reaktionen als Grenzfälle zu verstehen sind.

## 2. Präparative Beispiele

### 2.1. Cycloadditionen a=b + c=d

Die „synchrone“ Cyclobutanbildung aus Olefinen ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[2-4]</sup> thermisch verboten. So sind vor allem Radikalreaktionen bekannt<sup>[39, 42, 43]</sup> (auch hier gibt es Hinweise auf polare Effekte<sup>[44]</sup>). Ausnahmen bilden die Umsetzungen von elektronenreichen (z.B. Enoläther, Enamine) mit elektronenarmen Olefinen (Tetracyanäthylen<sup>[45]</sup>, Tricyanvinylchlorid<sup>[45]</sup>, 1,1-Dicyan-1,1-bis(trifluormethyl)äthylen<sup>[46]</sup>, 1,2-Dicyan-1,2-bis(trifluormethyl)äthylen<sup>[51]</sup>, Acrylsäurederivate, Methylvinylsulfon und Nitroolefine<sup>[47, 48]</sup>). Als Beweise für dipolare Zwischenprodukte bei diesen Reaktionen lagen bis jetzt u.a. vor: Die mangelnde Stereospezifität<sup>[51]</sup>; der anomale Verlauf der Umsetzung von Tetracyanäthylen mit 2-Äthoxy-3,4-dihydro-2H-pyran<sup>[24]</sup>; die Tatsache, daß aus Enaminen und Nitroolefinen in unpolaren Lösungsmitteln Cyclobutanone, in polaren hingegen  $\beta$ -Nitroäthyl-enamine entstehen und auch 1:2-Cycloaddukte gefäßt werden können<sup>[48]</sup>; die Bildung von 2:1-Cycloaddukten aus Styrol und Tetracyanäthylen (beim Erhitzen in Xylo)<sup>[24]</sup> sowie aus Enaminen und Methylenmalonester<sup>[47]</sup>; die Synthese von Benzofuranen<sup>[49-51]</sup> und die eines Tetrahydrocarbazols<sup>[52]</sup> aus Enaminen und p-Benzochinon bzw. 1,4-Cyclohexadienyliden-bis(benzolsulfonylamin); die Entstehung von o-Acetylphenylacetat aus Dehydrobenzol und  $\alpha$ -Äthoxyvinylacetat<sup>[53]</sup>.

Die Isolierung und damit der direkte Nachweis von 1,4-Dipolen (5) ist erstmals bei der Umsetzung von Verbindungen der Ketenacetalreihe (3), insbesondere von Keten-S,N-acetalen (3a)<sup>[54]</sup>, mit Methylenmalonsäuredinitrilen (4) in Acetonitril bei -40 °C gelungen<sup>[55]</sup>.

Zuerst treten dabei rote bis blaue  $\pi$ -Komplexe auf. Die gelbe bis orangerote Farbe der kristallinen 1,4-Dipole (5) beruht wahrscheinlich auf einem intra-

[42] D. J. Roberts u. C. M. Sharts, Org. Reactions 12, 1 (1962).  
[43] J. S. Swenton u. P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 90, 2056 (1968).

[44] P. D. Bartlett, G. E. H. Walbillich u. L. Montgomery, J. org. Chemistry 32, 1290 (1967).

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

[46] W. J. Middleton, J. org. Chemistry 30, 1402 (1965).

[47] K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt u. C. A. Kelly, J. org. Chemistry 26, 625 (1961); 29, 801 (1964).

[48] M. E. Kuehne u. L. Foley, J. org. Chemistry 30, 4280 (1965).

[49] K. C. Brannock, R. D. Burpitt, H. E. Davis, H. S. Pridgen u. J. G. Thweatt, J. org. Chemistry 29, 2579 (1964).

[50] G. Domschke, Chem. Ber. 99, 930 (1966).

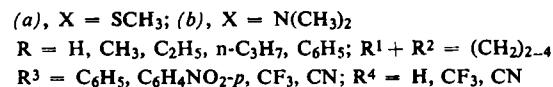
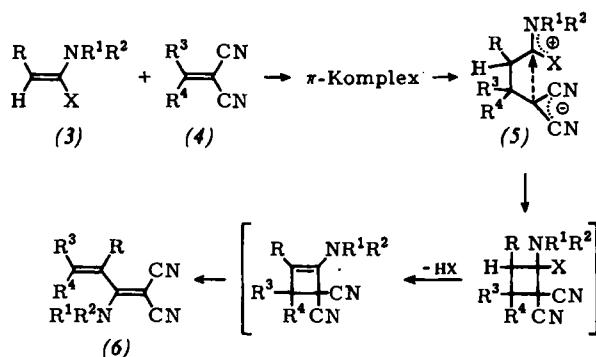
[51] W. E. Noland u. F. J. Baude, J. org. Chemistry 31, 3321 (1966).

[52] M. E. Kuehne, J. Amer. chem. Soc. 84, 837 (1962).

[53] H. H. Wasserman u. J. Solodar, J. Amer. chem. Soc. 87, 4002 (1965).

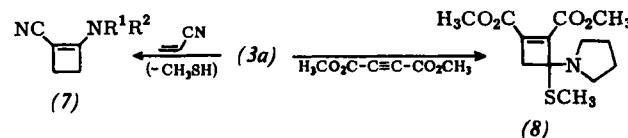
[54] R. Gompper u. W. Elser, Tetrahedron Letters 1964, 1971; Liebigs Ann. Chem. 725 (1969), im Druck.

[55] R. Gompper, W. Elser u. H.-J. Müller, Angew. Chem. 79, 473 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 453 (1967).



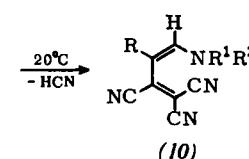
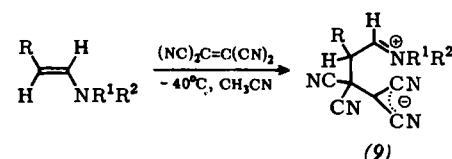
molekularen Ladungsübergang. Aus (5) entstehen als Endprodukte die Butadiene (6).

Mit Acrylnitril erhält man aus (3a), R = H, die Cyclobutene (7)<sup>[55, 56]</sup> (vgl. die Umsetzungen weiterer Ketenacetalderivate mit Acrylsäureestern<sup>[57]</sup>), mit Acetyldicarbonsäureester bildet sich aus (3a), R = H, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, das Cyclobuten (8)<sup>[54]</sup>



(vgl. auch<sup>[58]</sup>; andere Ketenacetale ergeben lediglich Butadiene<sup>[59]</sup>). Der Nachweis von 1,4-Dipolen steht hier noch aus. Der zweistufige Verlauf der Benzo-cyclobutenebildung aus Dehydrobenzol und Enaminen<sup>[52]</sup> oder Enoläthern<sup>[9]</sup> ist dagegen experimentell gesichert.

Bisher war es, N-Acyl-enamine<sup>[24]</sup> ausgenommen, nicht geeglückt, Enamine mit Tetracyanäthylen zu definierten Produkten umzusetzen. Auf die gleiche



Weise wie (5) sind jetzt auch die 1,4-Dipole (9) gewonnen worden<sup>[60]</sup>. Bei Temperaturerhöhung gehen sie in die Butadiene (10) über.

[56] T. Mukaiyama, S. Aizawa u. T. Yamaguchi, Bull. chem. Soc. Japan 40, 2641 (1967).

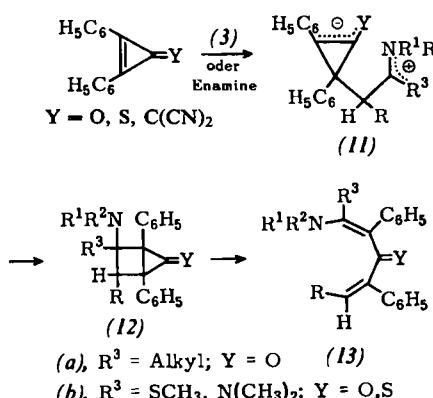
[57] K. C. Brannock, R. D. Burpitt u. J. G. Thweatt, J. org. Chemistry 29, 940 (1964).

[58] E. Winterfeldt, Angew. Chem. 79, 389 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 423 (1967).

[59] K. C. Brannock, R. D. Burpitt u. J. G. Thweatt, J. org. Chemistry 28, 1697 (1963).

[60] R. Gompper u. H.-J. Müller, unveröffentlicht.

Die interessante Umsetzung von Enaminen mit Diphenylcyclopropenon [61] zu (13) soll über eine primäre Cycloaddition – ein- oder zweistufig – zu (12a) ablaufen. Da bei der Einwirkung von Keten-S,N-acetalen auf Diphenylcyclopropenon und -thion die Dipole (11b)



gefaßt werden konnten [62], dürften die Dipole (11) allgemein Zwischenprodukte der (intermediären) Bildung von (12) sein. Für die Diskussion des Solvenseffektes ist es von Bedeutung, daß die Bildung und Weiterreaktion von (11b) beim Wechsel von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln nur wenig (Faktor <10) beschleunigt bzw. verlangsamt werden [62]. – Wahrscheinlich verläuft die Umsetzung von Inaminen mit Diphenylcyclopropenon [63] analog.

Inamine [64,65] und Indiamine [66,67] reagieren mit Acetylendicarbonsäureestern zu Benzolderivaten. Es ist noch ungeklärt, ob dabei lediglich 1,4-Dipole oder auch Cyclobutadiene als Zwischenprodukte auftreten. – Eine zweistufige Reaktion ist auch für die Bildung von Cyclobutanen aus 9-tert.-Butoxy-bicyclo[6.2.0]decapentaenen [68] und Tetracyanäthylen in Betracht zu ziehen (vgl. verwandte Reaktionen mit Dimethylencyclobutenen [69] und 1,2-Dibenzyliden-3,4-diphenylcyclobutan [70]).

Zu erwähnen ist noch, daß 7,7,8,8-Tetracyan-p-benzochinodimethan Keten-S,N-acetale an C-7 addiert (im Gegensatz zu anderen p-Benzochinonen [49–52]), die Enamine an C-2 aufnehmen) und den Dipol (14) liefert [60]. Überraschenderweise begünstigt Acetonitril die Bildung des grünen  $\pi$ -Komplexes, Tetrahydrofuran die des gelben Dipols (14).

Es gibt zahlreiche Beispiele für Cycloadditionen, bei denen intermediär Hetero-1,4-dipole auftreten, die entweder nach dem Schema 2 + 2 → 4 viergliedrige Heterocyclen ergeben oder gemäß 2 + 2 + 2 → 6 im

[61] J. Ciabattoni u. G. A. Berchtold, J. org. Chemistry 31, 1336 (1966); Diphenyldicyanmethylen-cyclopropan reagiert analog: J. Ciabattoni u. E. C. Nathan, J. Amer. chem. Soc. 89, 3081 (1967).

[62] J. Sauer, persönliche Mitteilung; H. Krapf, Diplomarbeit, Universität München 1967.

[63] M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters 1966, 341.

[64] J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871; 1965, 2787.

[65] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reichstein, Angew. Chem. 76, 571 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 581 (1964).

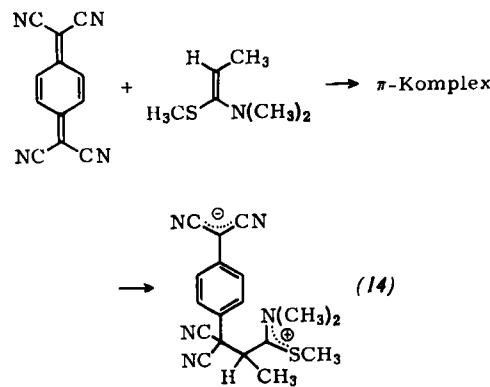
[66] L. Ghosez, persönliche Mitteilung.

[67] R. Gompper u. G. Seybold, unveröffentlicht.

[68] G. Schröder u. H. Röttele, Angew. Chem. 80, 665 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 635 (1968).

[69] Vgl. M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967, S. 161, 167.

[70] E. V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 3260 (1967).



Rahmen einer 1,4-dipolaren Cycloaddition [71] in sechsgliedrige Heterocyclen übergehen. Über die in Zusammenfassungen [58, 71–73] erwähnten Beispiele hinaus sei noch auf die folgenden aufmerksam gemacht: Die Cycloaddition von Chloral an Morpholinobutene zu einem 1,3-Dioxan [49] kann als Modell für die Prins-Reaktion (zum Mechanismus s. [74]) angesehen werden; Inamine reagieren mit Carbonylverbindungen und Iminen [75]; Diazanorcaradiene cycloaddieren zwei Moleküle Acetylendicarbonsäureester und bilden mit Tetracyanäthylen wahrscheinlich 1,4-Dipole [76]; Borimide liefern mit Phenylacetylen über einen 1,4-Dipol Benz-1,2-azaborine [77]; cyclische Enamine setzen sich mit Cyanallen zu Methylencyclobutanen und Cyclopentenen um [78]; Ketenacetal und Benzoldiazoniumchlorid ergeben ein Pyridazin [79]; aus Dimethylcyanamid und Hexafluoraceton erhält man 1:2- und 2:1-Cycloaddukte [80]; bei der Einwirkung von Acetylendicarbonsäureester auf Tetramethylthioharnstoff können zwei über 1,4-Dipole entstandene 2:1-Cycloaddukte isoliert werden [81]; Hexafluoraceton und Hexaphenylcarbodiphosphoran vereinigen sich zu einem 1,2-Oxaphosphetan [82].

## 2.2. Cycloadditionen a=b + d=e=f

Über Cycloadditionen von Heterokumulen d=e=f (u.a. Ketene, Isocyanate, Isothiocyanate, Carbodiimide, Schwefelkohlenstoff [73, 83, 84], Kohlendioxid, Schwefeldioxid, Sul-

[71] R. Huisgen, Z. Chem. 8, 290 (1968).

[72] R. M. Acheson, Advances in Heterocyclic Chemistry 1, 125 (1963).

[73] L. L. Muller u. J. Hamer: 1,2-Cycloaddition Reactions. Interscience, New York 1967.

[74] L. J. Dolby, C. L. Wilkins u. R. M. Rodia, J. org. Chemistry 33, 4155 (1968).

[75] H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967), und zwar S. 753; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967), und zwar S. 775.

[76] G. Maier u. U. Hepp, Chem. Ber. 101, 1371 (1968).

[77] P. I. Paetzold, G. Stohr, H. Maisch u. H. Lenz, Chem. Ber. 101, 2881 (1968).

[78] W. Ried u. W. Kaeplner, Liebigs Ann. Chem. 687, 183 (1965).

[79] S. M. McElvain u. A. Jelinek, J. Amer. chem. Soc. 65, 2236 (1943).

[80] M. E. Hermes u. R. A. Braun, J. org. Chemistry 31, 2568 (1966).

[81] E. Winterfeld, Chem. Ber. 100, 3679 (1967).

[82] G. H. Birum u. C. N. Matthews, J. org. Chemistry 32, 3554 (1967).

[83] H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York 1967.

[84] R. N. Lacey in S. Patai [39], dort S. 1161.

fene<sup>[83,85]</sup>, Sulfinylamine<sup>[82,86]</sup>) an Doppel- und Dreifachbindungen liegt umfangreiches Material vor. Eine Auswahl wird nachstehend besprochen.

### 2.2.1. Reaktionen mit Ketenen

Sind die 2+2-Cycloadditionen der Ketene an C=C-Bindungen ein- oder zweistufig? Für die Beantwortung dieser Frage ist es bedeutungsvoll, daß „unpolare“ 1,3-Diene nicht nach dem Diels-Alder-Schema reagieren; stets findet man praktisch ausschließlich Cyclobutanone<sup>[87–89]</sup>. Retro-Diels-Alder-Reaktionen, bei denen Ketene abgespalten werden, laufen thermisch nur unter extremen Bedingungen ab<sup>[90]</sup>. Das weist auf einen Mehrzentrenprozeß für die Keten-Olefin-Reaktion, der auch von der Woodward-Hoffmann-Theorie in ihrer neuen Fassung<sup>[91,92]</sup> als thermisch erlaubt charakterisiert wird.

Aus der Stereospezifität der Cycloadditionen von Ketenen an Enoläther<sup>[89,93–95]</sup> und aus dem relativ kleinen Solvenseffekt<sup>[29]</sup> (s. Tabelle 1) ist auf einen Mehrzentrenprozeß mit polarem Übergangszustand geschlossen worden. Bei den Umsetzungen von Enaminen<sup>[73,83,96–98]</sup> und Ketenacetalen<sup>[73,83]</sup> gibt es im Gegensatz dazu viele Beweise für eine zweistufige Reaktion. Auch Inamine cycloaddieren Ketene offensichtlich zweistufig<sup>[99–101]</sup>; dasselbe gilt für Äthoxyacetylen<sup>[102,103]</sup>. Wenn sich Inamine und Alkoxyacetylene hier mechanistisch gleich verhalten, dann könnte man dies auch für die Enamine und Enoläther erwarten, die eine ähnliche Reaktivitätsabstufung wie die Acetylenderivate aufweisen. Demnach wäre bei den Keten-Enoläther-Cycloadditionen ein Zweistufen-

[85] G. Opitz, Angew. Chem. 79, 161 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 107 (1967).

[86] G. Kresze u. W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 149 (1967).

[87] R. Huisgen u. P. Otto, Tetrahedron Letters 1968, 4491.

[88] L. Ghosez, R. Montaigne, H. Vanlierde u. F. Dunay, Angew. Chem. 80, 630 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 643 (1968).

[89] G. Binsch, L. A. Feiler u. R. Huisgen, Tetrahedron Letters 1968, 4497.

[90] R. K. Murray jr. u. H. Hart, Tetrahedron Letters 1968, 4995.

[91] R. B. Woodward, Vortrag beim IUPAC-Symposium „Valenzisomerisierung“ in Karlsruhe am 10. Sept. 1968.

[92] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem., im Druck.

[93] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).

[94] J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965).

[95] R. Montaigne u. L. Ghosez, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968).

[96] J. C. Martin, P. G. Gott u. H. U. Hostettler, J. org. Chemistry 32, 1654 (1967).

[97] R. H. Hasek u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 28, 1468 (1963).

[98] P. Otto, L. A. Feiler u. R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 759 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 737 (1968).

[99] M. E. Kuehne u. P. J. Sheerhan, Abstr. 156. Meeting Amer. chem. Soc. am 9. Sept. 1968 in Atlantic City, N.J.; J. org. Chemistry 33, 4406 (1968).

[100] M. Delaunois u. L. Ghosez, Angew. Chem. 81, 33 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 72 (1969).

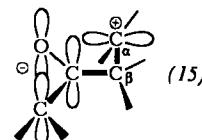
[101] W. E. Truce, R. H. Bavry u. P. S. Bailey jr., Tetrahedron Letters 1968, 5651.

[102] J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker u. R. B. Woodward, Helv. chim. Acta 45, 600 (1962).

[103] R. H. Hasek, P. G. Gott u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 29, 2510 (1964).

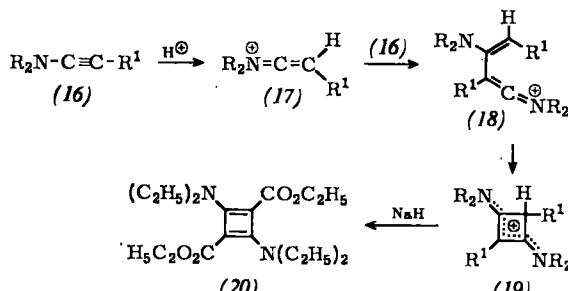
vorgang nicht a priori von der Hand zu weisen. Es wäre sogar zu fragen, ob nicht auch Cycloadditionen von Ketenen an Olefine zweistufig sein können. Immerhin nimmt Bis(trifluormethyl)keten Vinylbenzoat<sup>[104]</sup> und Olefine<sup>[105]</sup> an der C=C- und der C=O-Bindung auf, und 1,1-Diphenyläthylen reagiert mit Diphenylketen zu einem 1:2-Cycloaddukt<sup>[106]</sup>.

Ein derartiges Bild vom Verlauf der Cycloadditionen von Ketenen an C=C-Bindungen zeichnet sich auch ab, wenn man sich dem Problem mit Hilfe eines einfachen HMO-Modells nähert<sup>[107]</sup>: Der Übergangszustand des Zweistufenprozesses ist danach zumindest bei den elektronenreichen Olefinen energieärmer als der des Synchronprozesses; bei den „normalen“ Olefinen scheint keine gravierende Differenz zwischen den beiden Übergangszuständen vorzuliegen. – Zu beantworten bleibt allerdings noch die Frage, wie Zweistufigkeit und Stereospezifität in Einklang zu bringen sind. Das Modell (2) für Dipole ist nämlich wegen der besonderen Bindungsverhältnisse im Keten oder in einem aus Keten und Olefin hervorgegangenen Dipol nicht brauchbar. An seine Stelle ist der Dipol (15) zu setzen, ein dipolares Homoallylsystem mit gehinderter Rotation um C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> [auf der Basis von (15)]



ist durch Orbitalsymmetriebetrachtungen auch die Cyclobutanonbildung aus Ketenen und 1,3-Dienen zu erklären<sup>[107]</sup>. – In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, daß elektronenreiche Olefine mit Heterokumulen oft zu 1,4-Dipolen reagieren.

Besonderes Interesse verdient die zu Cyclobutencyaninen (19) führende „Dimerisierung“ der Inamine (16)<sup>[75,108,109]</sup>. Sie ist als Angriff des Keten-iminium-Ions (17) auf (16) zu formulieren. Das Zwischenprodukt (18) cyclisiert dann zu (19), aus dem sich bei geeigneten Substituenten das kristalline Cyclobutadien (20) herstellen läßt<sup>[108]</sup>. Das Aza-



[104] D. C. England u. G. C. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 87, 4019 (1965).

[105] Vgl. [100], dort [5].

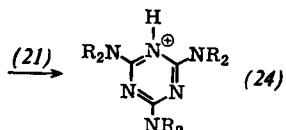
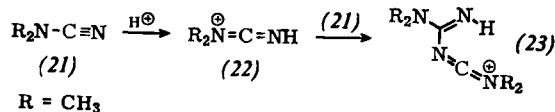
[106] H. Staudinger u. E. Suter, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1092 (1920).

[107] H.-U. Wagner u. R. Gompper, unveröffentlicht.

[108] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968).

[109] M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968).

Analoge von (16), das Dimethylcyanamid (21), geht auf ähnlichem Weg in das protonierte Hexamethyl-melamin (24) über [110] (zur Trimerisierung von Nitriilen vgl. [111]). Das aus (22) und (21) entstehende Kation (23) gibt hier allerdings keinen viergliedrigen Ring, sondern cycloaddiert (21) entsprechend dem Schema der polaren 1,4-Cycloadditionen [112].



Daß sich  $\beta$ -Lactame aus Azomethinen oder Amidinen und Keten [73, 83, 84, 113–116] in zwei Schritten bilden, wird u.a. durch die häufige Entstehung von 1:2-Addukten nahegelegt. Wichtig ist der Nachweis [117], daß Lactam und 1:2-Cycloaddukt aus einem gemeinsamen dipolaren Zwischenprodukt hervorgehen. In flüssigem  $\text{SO}_2$  vermag sich das Solvens an den 1,4-Dipol zu addieren [118]. – Möglicherweise werden bei der Einwirkung von Diphenylketen auf 4-(Phenylimino)-2,5-cyclohexadien-1-on [119] zwei dipolare Zwischenstufen durchlaufen: die eine bei der Bildung eines  $\beta$ -Lactams, die andere bei dessen Umlagerung in 5-Hydroxy-1,3,3-triphenyloxindol.

Auch bei der Vereinigung von Carbodiimiden und Ketenen zu Azetinonen [120, 121] sind 1,4-Dipole zwischengeschaltet. Hydrolyseversuche zeigen [121], daß diese Dipole sogar relativ langlebig sind.

Über den Mechanismus der Cycloaddition von Ketenen an C=O-Bindungen [73, 122] ist wenig bekannt. Der Nachweis von 1:2- und 2:1-Cycloaddukten [122] und die schon bei  $0^\circ\text{C}$  einsetzende  $\text{CO}_2$ -Entwicklung im System Dichlorketen/Isatin oder 2,3-Cumaran-dion [122] sind Indizien für dipolare Zwischenprodukte.

## 2.2.2. Reaktionen mit Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxidsulfid und Kohlendioxid

Versetzt man bei  $-40^\circ\text{C}$  die in Acetonitril gelösten Ketenacetale (3) mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man die kristallinen roten 1,4-Dipole (25) [123]. Ihre

[110] R. Gompper u. G. Seybold, unveröffentlicht.

[111] C. Grundmann, G. Weisse u. S. Seide, Liebigs Ann. Chem. 577, 77 (1952).

[112] R. R. Schmidt, Tetrahedron Letters 1968, 3443.

[113] S. A. Procter u. G. A. Taylor, Chem. Commun. 1965, 569.

[114] C. Metzger u. R. Wegler, Chem. Ber. 101, 1120 (1968).

[115] H. B. Kagan u. J. L. Luche, Tetrahedron Letters 1968, 3093.

[116] A. K. Bose u. I. Kugajevsky, Tetrahedron 23, 957 (1967).

[117] R. Huisgen, B. A. Davis u. M. Morikawa, Angew. Chem. 80, 802 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 826 (1968).

[118] A. Gomes u. M. M. Juillière, Chem. Commun. 1967, 935.

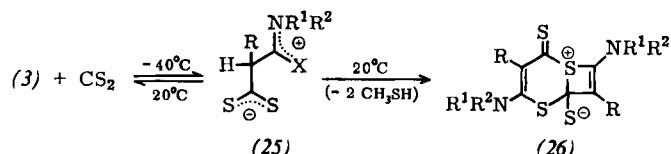
[119] C. W. Bird, J. chem. Soc. (London) 1965, 3016.

[120] R. Hull, J. chem. Soc. (London) C 1967, 1154.

[121] W. T. Brady u. E. D. Dorsey, Chem. Commun. 1968, 1638.

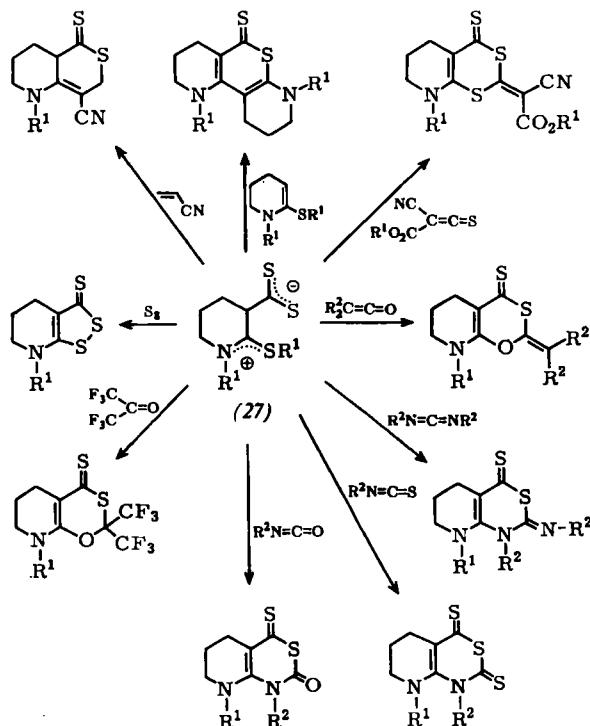
[122] D. Borrmann u. R. Wegler, Chem. Ber. 102, 64 (1969).

[123] R. Gompper u. W. Elser, Angew. Chem. 79, 382 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 366 (1967).



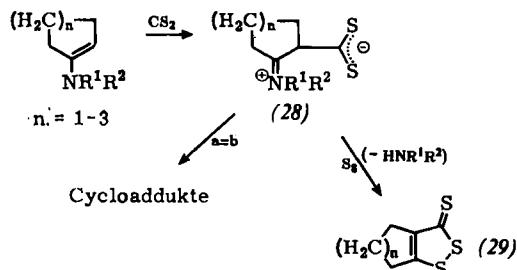
Struktur ist durch IR- und NMR-Spektren sowie durch Umsetzungen gesichert. Beim Erwärmen zerfallen sie zum Teil in die Ausgangsprodukte, zum Teil bilden sich „Dimere“, die wahrscheinlich die Struktur (26) haben [124].

Die Verbindungen (25) sind die ersten 1,4-Dipole, an denen sich der Anwendungsbereich einer 1,4-dipolaren Cycloaddition prüfen läßt. Schema 1 zeigt am Beispiel von (27) die Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten



Schema 1.  $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ .

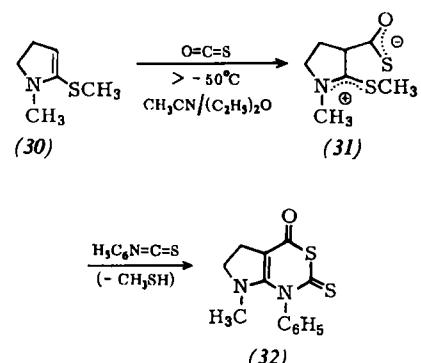
(nach der Cycloaddition wird aus dem Primärraddukt jeweils noch  $\text{CH}_3\text{SH}$  abgespalten), die hinter denen anderer Typen von Cycloadditionen kaum zurückstehen. Als 1,4-Dipolarophile sind Heterokumulene besonders geeignet.



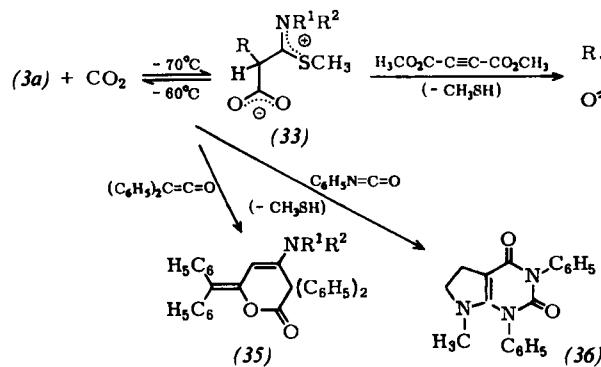
[124] R. Gompper u. W. Elser, unveröffentlicht; vgl. W. Elser, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart 1965.

Statt (3) lassen sich auch Enamine mit Schwefelkohlenstoff zu 1,4-Dipolen (28) umsetzen<sup>[25]</sup> (Solvenseseffekt und Aktivierungsparameter s. Tabelle 1). Die Cycloadditionen von (28) entsprechen denen von (25) und (27); die Bildung von (29) beweist den Verlauf der Trithiionsynthese aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel.

Mit Kohlenoxidsulfid erhält man aus dem Keten-S,N-acetal (30) den bis etwa  $-35^{\circ}\text{C}$  stabilen 1,4-Dipol (31)<sup>[125]</sup>; mit Phenylisothiocyanat kann er zu (32) umgesetzt werden.



Leitet man bei  $-70^{\circ}\text{C}$  Kohlendioxid in die Lösungen von (3a) in Acetonitril-Äther ein, so entstehen (z. T. kristallin, z. T. nur gelöst) die 1,4-Dipole (33)<sup>[125]</sup>. Sie sind extrem wärmeempfindlich; schon bei  $-60^{\circ}\text{C}$



setzt heftige  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ein. Zugabe von Acetylendicarbonsäureester zu den Lösungen von (33) liefert die  $\alpha$ -Pyrone (34). Diphenylketen und Phenylisocyanat reagieren dagegen nicht mit (33), sondern mit dem im Gleichgewicht vorhandenen (3a) zu (35) bzw. (36). Bei höherer Temperatur (und in anderen Lösungsmitteln) erhält man andere Produkte.

Die 1,4-Dipole (33) sind Modellsubstanzen für die „inneren Ionenpaare“<sup>[126]</sup>, die bei der Decarboxylierung von  $\beta$ -Lactonen und vielleicht auch bei ihrer Entstehung aus  $\beta$ -Hydroxy- und  $\beta$ -Halogenkarbonsäuren auftreten<sup>[13]</sup>. Auch das (vermutlich) dipolare Zwischenprodukt bei der Umlagerung des 2-Oxabicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-ons in 2-Oxatricyclo[2.1.1.0<sup>5,6</sup>]hexan-3-on<sup>[127]</sup> ist an dieser Stelle zu nennen.

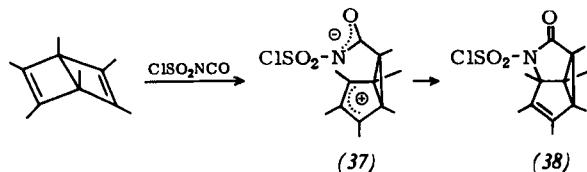
[125] R. Gompper u. B. Wetzel, unveröffentlicht.

[126] P. D. Bartlett u. H. T. Liang, J. Amer. chem. Soc. 80, 3585 (1958).

[127] E. C. Corey u. W. H. Pirkle, Tetrahedron Letters 1967, 5255.

## 2.2.3. Reaktionen mit Isocyanaten, Isothiocyanaten und Carbodiimiden

Mechanistisch besonders gut untersucht sind die Cycloadditionen des Chlorsulfonylisocyanats<sup>[128–130]</sup> und der Arylsulfonylisocyanate<sup>[131]</sup>. Wenn es sich bei der Anlagerung von Chlorsulfonylisocyanat an Allene um einen polaren Zweistufenvorgang handelt, so ist zu



folgern, daß die Cycloaddition an Olefine, obwohl sie stereospezifisch ist, sich analog abspielt<sup>[129]</sup>. Ein eindrucksvoller Beleg dafür ist die Bildung des Lactams (38) aus Hexamethyl-Dewar-Benzol und Chlorsulfonylisocyanat mit (37) als dipolarem Zwischenprodukt<sup>[132]</sup>.

$p$ -Tosylisocyanat cycloaddiert stereospezifisch an Äthyl-1-but enyläther<sup>[131,131a]</sup>. Die kinetischen Daten stehen sowohl mit einem Mehrzentren- als auch mit einem Zweistufen-Prozeß in Einklang<sup>[131a]</sup>. Für ein dipolares Zwischenprodukt, das gemäß (2) oder analog (15) formuliert werden könnte, spricht, daß Äthylisobutyläther mit Chlorsulfonylisocyanat ein 1:2-Cycloaddukt ergibt<sup>[133]</sup>.

Daß Arylisocyanate mit Inaminen<sup>[99,134]</sup> zu Gemischen aus 4-Amino-2-chinolonen und 2-Amino-4-chinolonen<sup>[99]</sup> reagieren, ist mit einem dipolaren Primäraddukt zu erklären, das sich in zwei Richtungen weiterverändert.

Mit Sicherheit über 1,4-dipolare Zwischenprodukte verläuft die Umsetzung von Azinen und Azomethinen mit Sulfonylisocyanaten<sup>[135]</sup>: Nicht nur, daß aus Azinen Triazolo-triazole und aus Azomethinen 1:2- und 2:1-Cycloaddukte (Perhydro-s-triazine) entstehen, Caprolactim-methyläther liefert sogar ein stabiles Zwitterion. Dasselbe Bild bieten die Cycloadditionen von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Amidine und

[128] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. internat. Ed. 7, 172 (1968).

[129] E. J. Moriconi u. J. F. Kelly, J. org. Chemistry 33, 3036 (1968); Tetrahedron Letters 1968, 1435.

[130] E. Moriconi u. W. C. Meyer, Tetrahedron Letters 1968, 3823.

[131] F. Effenberger u. G. Kiefer, Angew. Chem. 79, 936 (1967); Angew. Chem. internat. Ed. 6, 951 (1967).

[131a] F. Effenberger, perörliche Mitteilung.

[132] L. A. Paquette, Tetrahedron Letters 1968, 2133.

[133] K. Matterstock, siehe [128], dort [30].

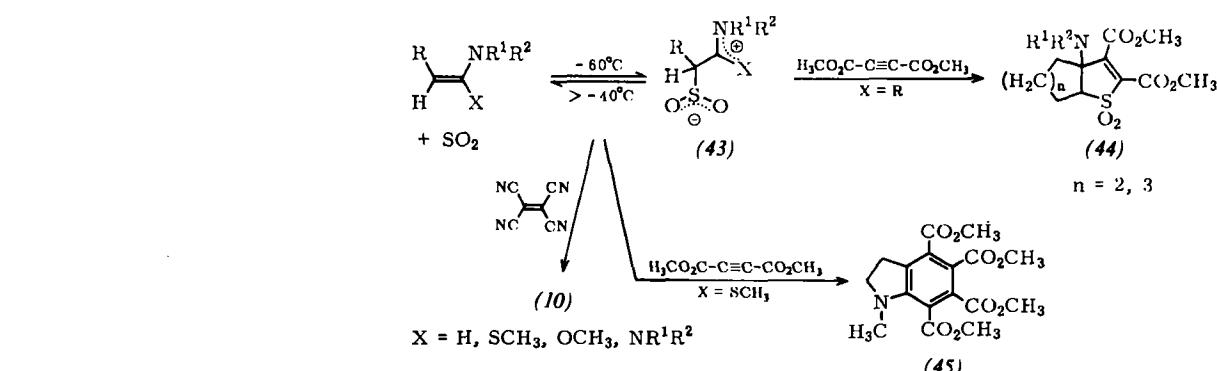
[134] J. Ficini u. A. Krief, Tetrahedron Letters 1968, 947.

[135] W. Bartmann, Chem. Ber. 100, 2938 (1967).

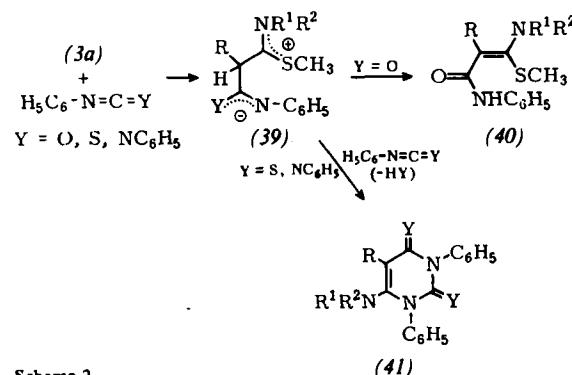
Guanidine (2:1-Cycloaddukte) [136, 137] sowie an Carbodiimide [138]. – Fluorketone und Alkylisocyanate ergeben in Abwesenheit von Katalysatoren hauptsächlich 1,3-Oxazetidinone [139].

Überraschenderweise dimerisiert Dimethylaminoisocyanat über eine Ylid-Zwischenstufe zu einem Triazolderivat [140].

Die Umsetzungen von (3a) mit Phenylisocyanat, Phenylisothiocyanat und Diphenylcarbodiimid [124] bei Raumtemperatur sind in Schema 2 zusammenge-

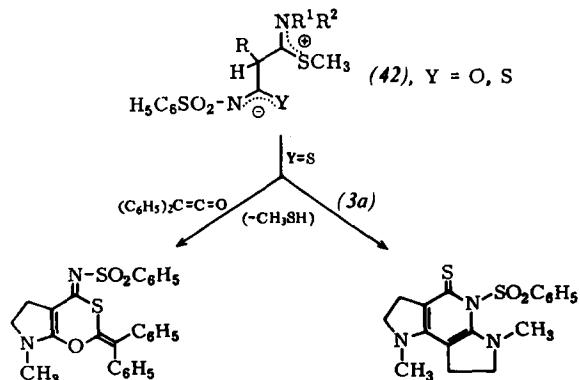


faßt. Während das Isocyanat das Substitutionsprodukt (40) liefert [vgl. aber die Bildung des Pyrimidins



Scheme 2.

(36) unter anderen Bedingungen], entstehen mit Isothiocyanat und Carbodiimid über die 1,4-Dipole (39)



[136] H. Ulrich, B. Tucker u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 80, 281 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 291 (1968).

[137] R. Richter, Chem. Ber. 101, 3002 (1968); Tetrahedron Letters 1968, 5037.

[138] H. Ulrich, B. Tucker u. A. A. R. Sayigh, J. Amer. chem. Soc. 90, 528 (1968).

[139] R. J. Shozda, J. org. Chemistry 32, 2961 (1967).

[140] W. S. Wadsworth u. W. D. Emmons, J. org. Chemistry 32, 1279 (1967).

die Pyrimidine (41). Mit Benzolsulfonylisocyanat und -isothiocyanat kommt man zu den stabilen 1,4-Dipolen (42) [125], die z. B. (3a) oder Diphenylketen cycloaddieren.

#### 2.2.4. Reaktionen mit Schwefeldioxid, Sulfenen, Sulfinen und Sulfinylaminen

Keten-S(O),N-acetale, Ketenaminale und Enamine verbinden sich mit flüssigem Schwefeldioxid bei  $-60^\circ\text{C}$  zu den Dipolen (43), die in Lösung bis etwa  $-40^\circ\text{C}$

$n = 2, 3$

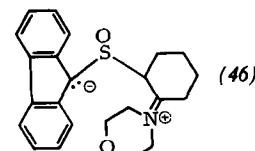
$n = 2, 3$

stabil sind [125]. Ihre Umsetzung mit Acetylendicarbonäsureester führt im Falle der „Enamin-Dipole“ zu Dihydrothiophen-S,S-dioxiden (44). Bei den „(3a)-Dipolen“ reagiert nur das im Gleichgewicht vorhandene (3a), und es kommt über einen neuen 1,4-Dipol zur Entstehung von (45) [vgl. dazu die Bildung des Cyclobutens (8) unter anderen Bedingungen]; analog liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Tetracyanäthylen auf (43).

Zwitterionen des Typs (43) sind als Zwischenprodukte der Umwandlung von Episulfonen in Olefine diskutiert worden [11, 12].

Sulfene greifen nur elektronenreiche Olefine an [85]; die entstehenden Produktgemische aus viergliedrigen cyclischen Sulfonen und Vinylsulfonen lassen sich mit dipolaren Zwischenstufen erklären. Polare Lösungsmittel begünstigen die Bildung der offenkettigen Produkte [141, 142]. Sulfen cycloaddiert an cis-Propenylmorpholin nicht stereoselektiv; Stereospezifität beobachtet man jedoch bei der Cycloaddition von Methylsulfen an cis- und trans-Butenylbutyläther [143].

Ein interessantes zwitterionisches 1:1-Addukt (46) entsteht aus 9-Sulfinylfluoren und Morphinocyclohexen [144].



[141] R. H. Hasek, R. H. Meen u. J. C. Martin, J. org. Chemistry 30, 1495 (1965).

[142] W. E. Truce, D. J. Abraham u. P. Son, J. org. Chemistry 32, 990 (1967).

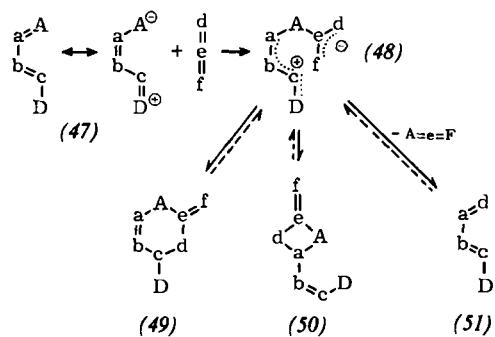
[143] G. Opitz, Angew. Chem. 80, 633 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 646 (1968).

[144] W. A. Sheppard u. J. Diekmann, J. Amer. chem. Soc. 86, 1891 (1964).

Mit *N*-Sulfinylsulfonamiden treten Enoläther stereospezifisch zu Thiazetidin-1-oxiden zusammen<sup>[131]</sup>; Pyridin-1-oxid ergibt einen 1,5-Dipol<sup>[145]</sup>.

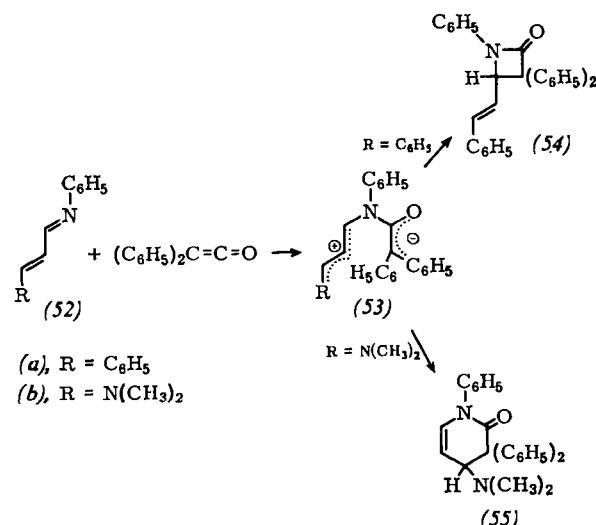
### 2.3. Cycloadditionen von Heterokumulen an polare 1,3-Diene und Hetero-1,3-diene

Bei der Besprechung der Cycloadditionen von Keten an Olefine ist auf die ausschließliche Bildung von Cyclobutanonen<sup>[146]</sup> aus 1,3-Dienen hingewiesen worden (auch Methyl(1-butene-3-in-1-yl)äther nimmt Diphenylketen nur an der Dreifachbindung auf<sup>[97]</sup>). Isolierung oder Nachweis von 1,4-Dipolen bei Umsetzungen von elektronenreichen („polaren“) Olefinen mit Heterokumulen legen den Gedanken nahe, daß bei Umsetzungen von „polaren“ 1,3-Dienen oder Hetero-1,3-dienen (47) mit Heterokumulen d=e=f ebenfalls dipolare Zwischenprodukte (48) auftreten könnten, die dann entweder in viergliedrige Ringe (50) oder in sechsgliedrige Ringe (49) übergehen. Auch die zu neuen Hetero-1,3-dienen (51) führende Eliminierung eines anderen Heterokumulens aus (48)



A = Elektronenacceptor; D = Elektronendonator

wäre denkbar. Der Ringschluß von (48) zu (49) sollte um so mehr in den Vordergrund treten, je stabiler (48) ist, da sich dann durch innere Rotation die für die Bildung von (49) günstigste Konformation ein-



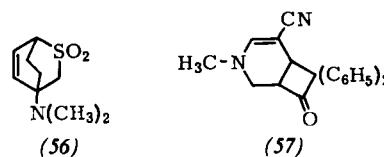
[145] R. Albrecht u. G. Kresze, Chem. Ber. 98, 1205 (1965).

[146] Eine Ausnahme scheint 2-Methoxy-1,3-butadien zu machen: J. C. Martin, P. G. Gott, V. W. Goodlett u. R. H. Hasek, J. org. Chemistry 30, 4175 (1965).

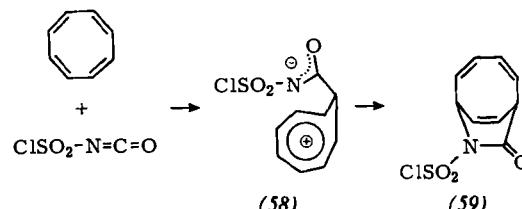
stellen kann [(47) wird häufig transoid vorliegen]. Eine starke Stütze für diese Anschaug sind die Umsetzungen der Azomethine (52a) und (52b) mit Diphenylketen<sup>[33]</sup>: (52a) liefert das Azetidinon (54), (52b) das Dihydropyridon (55), da im Falle von (52b) die positive Ladung des Dipols (53) wesentlich stärker delokalisiert ist als in dem von (52a).

#### 2.3.1. Reaktionen polarer 1,3-Diene

Als einfachste Butadienderivate des Typs (47) zeigen 1-Dialkylamino-butadiene bei Umsetzungen mit Sulfen neben einer doppelten 2+2-Cycloaddition untergeordnet eine 4+2-Cycloaddition<sup>[147, 148]</sup>. 2,3-Dihydrodimethylanilin dagegen gibt mit Sulfen allein das



Addukt (56)<sup>[85]</sup>. Auch über die Synthese von  $\alpha$ -Pyronen aus Dienaminen und Schwefelkohlenstoff wird berichtet<sup>[149]</sup>. Während Keten an 1-Piperidinobutadien 1,4-cycloaddiert<sup>[150]</sup>, entstehen aus 2,3-Dihydrodimethylanilin und Diphenylketen nur Acylieungsprodukte<sup>[33]</sup>. 5-Cyan-1-methyl-1,2-dihydropyridin wiederum cycloaddiert Diphenylketen zu (57)<sup>[33]</sup>. Als wichtige 1,4-Cycloaddition sticht die Anlagerung von Chlorsulfonylisocyanat an Cyclooctatetraen hervor<sup>[151, 152]</sup>: Das dipolare Zwischenprodukt (58), in



dem die positive Ladung im Homotropyliumsystem delokalisiert ist, stabilisiert sich zu (59). (Ob die 1,4-Cycloadditionen von Dehydrobenzol<sup>[153]</sup> und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion<sup>[154]</sup> an Cyclooctatetraen über dipolare Zwischenstufen ablaufen, ist offen.) – Einfache 1,3-Diene ergeben mit Chlorsulfonylisocyanat zunächst  $\beta$ -Lactame, die beim Erwärmen auf 40 °C in Dihydropyridone übergehen<sup>[130]</sup>.

Eine Klasse sehr stark polarer oder polarisierbarer 1,3-Diene liegt in den tiefblauen *o*-Chinodimethanen

[147] G. Opitz u. F. Schweinsberg, Angew. Chem. 77, 811 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 786 (1965).

[148] L. A. Paquette u. M. Rosen, Tetrahedron Letters 1966, 311.

[149] R. Mayer u. K. Gewald, Angew. Chem. 79, 298 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 294 (1968).

[150] G. Opitz u. F. Schweinsberg, vgl. [85].

[151] P. Wegener, Tetrahedron Letters 1967, 4985.

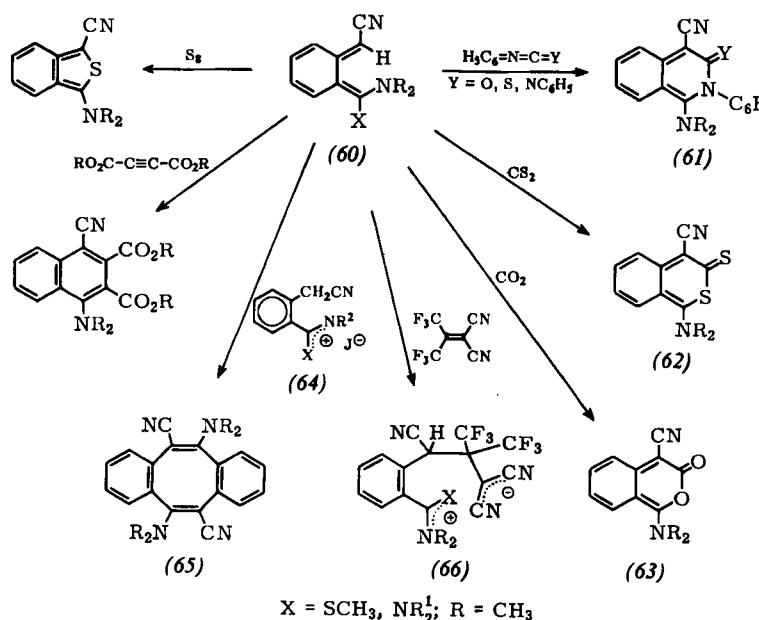
[152] L. A. Paquette u. T. J. Barton, J. Amer. chem. Soc. 89, 5480 (1967).

[153] E. Vedejs, Tetrahedron Letters 1968, 2633.

[154] A. B. Evnin, R. D. Miller u. G. R. Evanega, Tetrahedron Letters 1968, 5863.

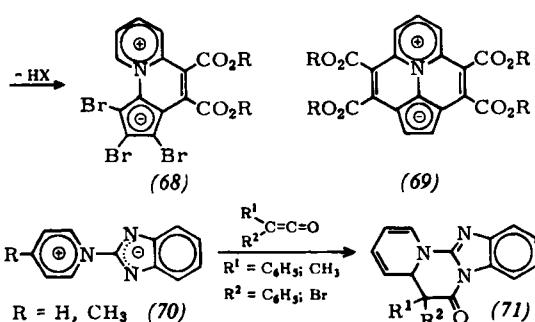
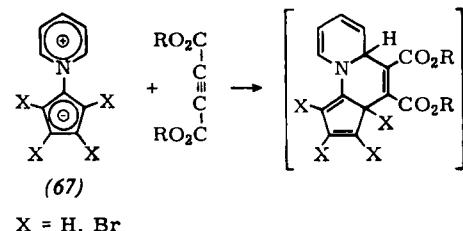
(60) vor [155]. Im Gegensatz zu „normalen“ *o*-Chinodimethanen valenzisomerisieren sie nicht zu Benzocyclobutenen. Sie cycloaddieren vielmehr leicht Heterokumulene (auch Schwefel und Acetylenedicarbonsäureester); nach Abspaltung von HX aus den nicht faßbaren Primäraddukten kann man die heterocycli-

dieser Umsetzungen noch ungeklärt ist (das Auftreten von Substitutionsprodukten weist auf dipolare Zwischenprodukte), so gibt es doch kaum Zweifel, daß bei der Umwandlung [157] der Pyridinio-benzimidazolylide (70) [158, 157] in die Addukte (71) zwei Stufen durchschritten werden.



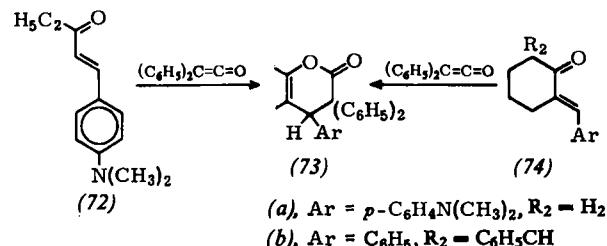
schen „*o*-Chinodimethane“ (61)–(63) isolieren. Das Dibenzocycloocten (65) entsteht wahrscheinlich nicht durch direkte Dimerisierung von (60), sondern durch Einwirkung von (64) auf (60). Die Annahme des intermediären Auftretens von 1,6-Dipolen bei allen diesen Reaktionen findet in der Isolierung von (66) [156] eine Stütze.

Die Pyridinio-cyclopentadienylide (67) sind zugleich 1,  $\alpha$ -Dipole und 1,3-Diene. Mit dem den Ketenen verwandten Acetylenedicarbonsäureester reagieren sie u. a. zu (68) und (69) [157]. Wenn auch der Mechanismus



### 2.3.2. Reaktionen von Vinylketonen und verwandten Verbindungen

Bei Umsetzungen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone mit Ketenen wurden  $\delta$ -Lactone meist nur als Nebenprodukte erhalten [159–163] (zur Reaktion in Gegenwart von Lewis-Säuren s. [164]). Gute Ausbeuten an 1,4-Cycloadduktien (73) erhält man dagegen, wenn man (72) oder (74) mit Diphenylketen erhitzt [33]. Offenbar



wirkt sich die Stabilisierung der positiven Ladung in dem (48) entsprechenden Zwischenprodukt durch die in (72) und (74) vorhandenen elektronenliefernden Substituenten günstig auf die Bildung des sechsgliedrigen Ringes aus.

[158] G. V. Boyd, Tetrahedron Letters 1966, 3369.

[159] H. Staudinger u. R. Endle, Liebigs Ann. Chem. 401, 263 (1913).

[160] F. O. Rice, J. Greenberg, C. E. Waters u. R. E. Vollrath, J. Amer. chem. Soc. 56, 1760 (1934).

[161] N. Campbell, P. S. Davison u. H. G. Heller, J. chem. Soc. (London) 1963, 993.

[162] H. G. Heller, D. Auld u. K. Salisbury, J. chem. Soc. (London) 1967, 1552.

[163] H. Hopff u. W. Rapp, US-Pat. 2265165 (1941); Chem. Abstr. 36, 1614 (1942).

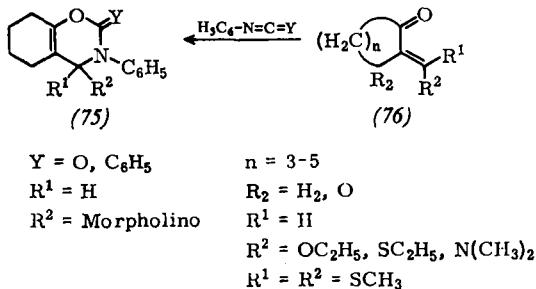
[164] H. E. Zaugg, Org. Reactions 8, 305 (1954).

[155] R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast, Angew. Chem. 79, 147 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 171 (1967).

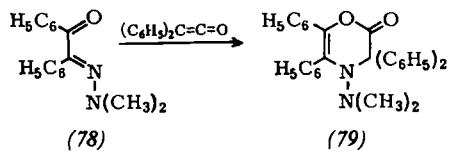
[156] R. Gompper u. U. Mengdehl, unveröffentlicht.

[157] R. Gompper u. V. Figala, unveröffentlicht.

Bessere Beispiele für (47) als die einfachen Vinylketone sind  $\beta$ -Acylenoläther, -thioenoläther, -enamine, -ketenacetale, -keten-O,N-acetale, -ketenaminale und -ketenmercaptale. Einige ihrer Umsetzungen<sup>[83]</sup> mit Ketenen<sup>[165–169]</sup> (z. T. werden Cyclobutanone als Zwischenprodukte angenommen<sup>[167, 168]</sup>) und Sulfenen<sup>[142, 170]</sup> zu  $\alpha$ -Pyronen bzw.  $\delta$ -Sultonen sowie die Cycloadditionen von Diphenylketen, Phenylisocyanat



und Diphenylcarbodiimid an (76), die zu (75) und (77) führen<sup>[33]</sup>, lassen die große Bildungstendenz der sechsgliedrigen Ringe erkennen (vgl. Tabelle 1 zum Solvenseffekt). Als weiteres Beispiel sei die Synthese von (79) aus dem Benzilhydrazon (78) und Diphenylketen genannt<sup>[33]</sup>.



Den Reaktionen der *o*-Chinodimethane (60) schließen sich die Cycloadditionen von Diphenylketen an das *o*-Chinonmethid (80) zu (81)<sup>[171]</sup> und von Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat an das *o*-Chinonmethidimin (82) zum Chinazolin (83) an<sup>[173]</sup>.

Bemerkenswert ist die Synthese von 1,3-Oxazinen aus fluorierten *N*-Acyliminen und Ketenen<sup>[174]</sup>.

[165] G. A. Berchtold, G. R. Harvey u. G. E. Wilson, J. org. Chemistry 26, 4776 (1961); 30, 2642 (1965).

[166] G. Opitz u. F. Zimmermann, Chem. Ber. 97, 1266 (1964).

[167] J. C. Martin, P. G. Gott u. H. U. Hostettler, J. org. Chemistry 32, 1654 (1967).

[168] A. Gandini, P. Schenone u. G. Bignardi, Mh. Chem. 98, 1518 (1967).

[169] R. Scarpati, D. Sica u. C. Sanatcroce, Tetrahedron 20, 2735 (1964).

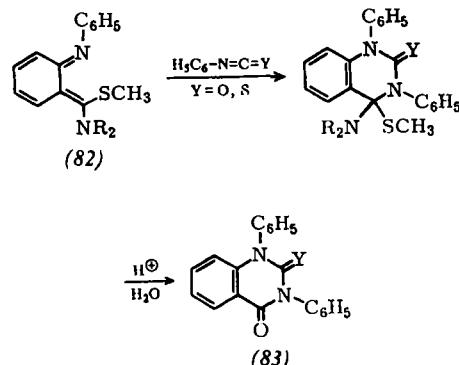
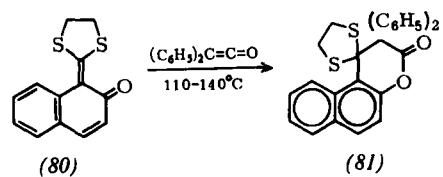
[170] G. Opitz u. E. Tempel, Angew. Chem. 76, 921 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 754 (1964); Liebigs Ann. Chem. 699, 68 (1966).

[171] A. Studeneer, Dissertation, Universität Stuttgart 1968.

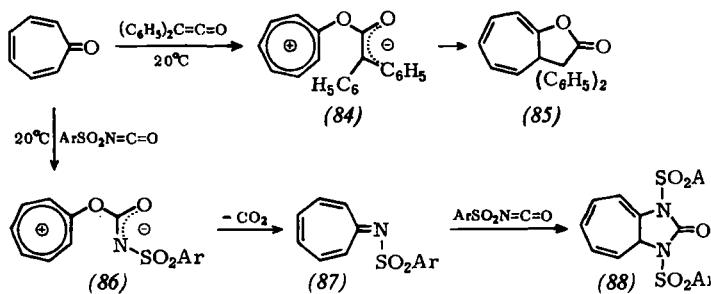
[172] R. Gompper, A. Studeneer u. W. Elser, Tetrahedron Letters 1968, 1019.

[173] R. Gompper u. H.-D. Lehmann, Angew. Chem. 80, 38 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 74 (1968); H.-D. Lehmann, Dissertation, Universität Stuttgart 1968.

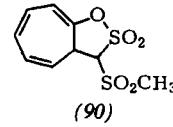
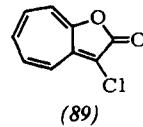
[174] J. V. Seifman, N. P. Gambarjan, L. A. Simonjan, R. B. Minasjan u. I. L. Knunyanz, Z. obšč. Chim. 37, 2476 (1967).



Zu den Verbindungen des Typs (47), bei denen in dipolaren Zwischenprodukten (48) die positive Ladung nur auf C-Atome verteilt ist (z. T. in aromatischen Ringsystemen), gehören Tropon, Cyclopropenon und Phenalenon<sup>[172]</sup>; sie sollten für zweistufige Cycloadditionen an Heterokumulene prädestiniert sein. Tatsächlich cycloaddiert Tropon Diphenylketen schon bei Raumtemperatur<sup>[172, 175]</sup>; man kann (85) praktisch



quantitativ isolieren (Strukturbeweis s.<sup>[172]</sup>). Daß (84) als Zwischenprodukt auftritt, ist u.a. deshalb wahrscheinlich, weil bei der entsprechenden Reaktion mit Tosylisocyanat das Imidazolderivat (88) neben dem Troponimin (87) gebildet wird<sup>[172, 176]</sup>; das spricht für (86) als Zwischenprodukt. Mit Dichlorketen reagiert Tropon zu (89)<sup>[177]</sup>, mit Mesylsulfen



zu (90)<sup>[178]</sup>. Bei den Reaktionen von Diphenylcyclopropenon<sup>[172, 179]</sup> und Phenalenon<sup>[172]</sup> mit Ketenen und Sulfonylisocyanaten sind die nach Eliminierung

[175] Ch. Lutz, I. Rommel, I. Lengyel u. J. Feeney, Tetrahedron 22, 1809 (1966).

[176] L. A. Paquette u. N. Horton, Tetrahedron Letters 1968, 2289.

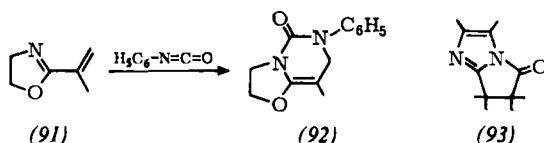
[177] J. Ciabattoni u. H. W. Anderson, Tetrahedron Letters 1967, 3377.

[178] J. Ciabattoni u. M. Cabell, Tetrahedron Letters 1968, 2693.

[179] L. A. Paquette, T. J. Barton u. N. Horton, Tetrahedron Letters 1967, 5039.

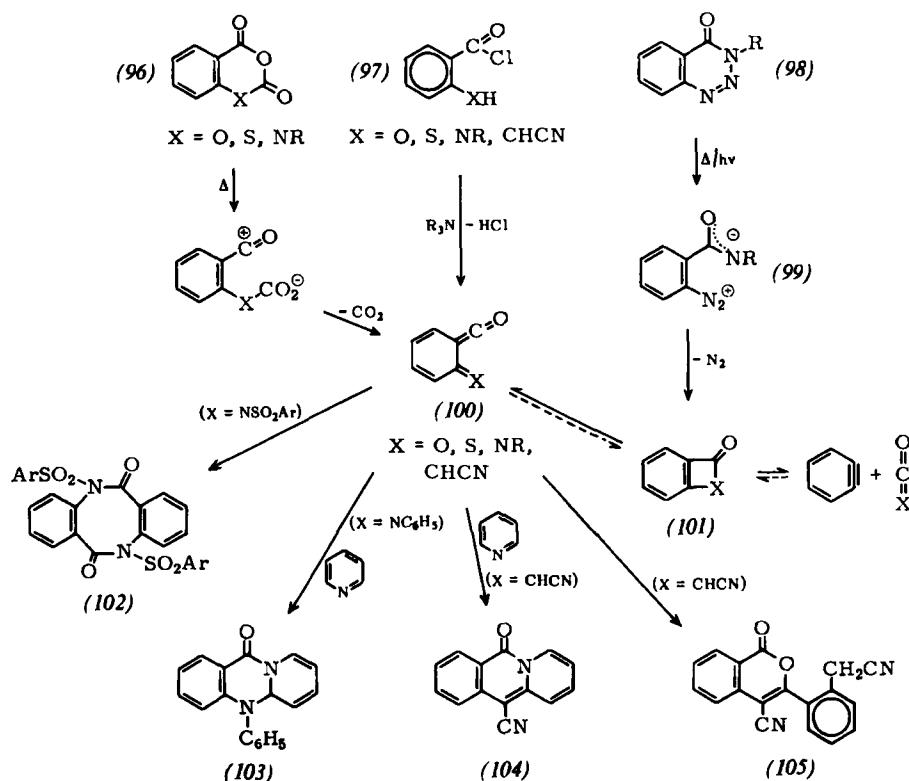
von  $\text{CO}_2$  aus den zwitterionischen Primäraddukten verbleibenden Cyclopropenonimine, Methylenphenalene und Phenalenonimine nicht mehr zur Cycloaddition der Heterokumulene befähigt.

Als weitere Beispiele für Reaktionen von Vinylketoniminen [vgl. (52) und (87)] seien die Additionen von Phenylisocyanat an (91) zu (92)<sup>[180]</sup> (für einen zweistufigen Verlauf spricht das Ausbleiben von Umsetzungen mit Dienophilen) und die von Ketenen, Phenylisocyanat, Benzylidenanilin und *anti*-Benzaldoxim an 1,4-Diazafulvene<sup>[181]</sup> z. B. zu (93) genannt.



Cycloadditionen von Ketenen, Isocyanaten, Carbodiimiden, Ketonen, Azomethinen, Isonitrilen und elektronenreichen Olefinen an Acylketene, Acyl- und Thioacylisocyanate, Acyl- und Imidoisothiocyanate<sup>[182]</sup> sowie Acylsulfinylamine<sup>[183]</sup> zu sechsgliedrigen Ringen (s.<sup>[83]</sup>) passen, obwohl z. T. auch als Diels-Alder-Reaktionen formulierbar, zwanglos in das Schema (47)  $\rightarrow$  (48)  $\rightarrow$  (49) (wichtig ist z. B. der Nachweis, daß Thioacylisocyanate im Gegensatz zu anderen Dienen an die C=N-Bindung von Imidazolin-4,5-dionen cycloaddieren<sup>[184]</sup>).

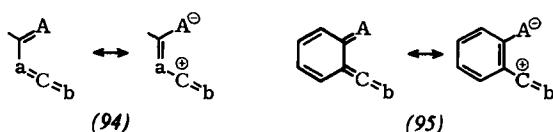
Zu Systemen (100) des chinoiden Typs (95) kann man durch Eliminierung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  oder  $\text{N}_2$  aus (96) bis (98) gelangen<sup>[83, 173, 185-188]</sup>. Schema 3 ist ein Versuch, alle Reaktionen unter einem Blickwinkel zu sehen. Wesentlich ist die Beobachtung, daß ausgehend von (96) und (97) zwar (100), jedoch nicht



Schema 3.

### 2.3.3. Reaktionen „o-chinoider“ Ketene und Acylheterokumulene

Heterokumulene der allgemeinen Formel (94) sind den polaren Diensystemen (47) zuzurechnen. Eine besonders starke Polarisierung oder Polarisierbarkeit sollten die „o-chinoiden“ Derivate (95) aufweisen.



[180] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 875 (1966).

[181] W. Rohr, R. Swoboda u. H. A. Staab, Chem. Ber. 101, 3491 (1968).

(101) nachgewiesen werden konnte [es herrschen also ähnliche Verhältnisse wie bei (60)]. Das spricht dafür, daß die Valenzisomerisierung (100)  $\rightleftharpoons$  (101) langsamer als die anderen Folgereaktionen von (100) ist [vgl. die Isolierung eines Naphthazetinons der Konstitution (101)<sup>[189]</sup>]. Charakteristisch für (100) ist die Neigung zur Dimerisierung [entsprechend der Cyclo-

[182] J. Goerdeler u. D. Weber, Chem. Ber. 101, 3475 (1968).

[183] H.-H. Hörrhold u. H. Eibisch, Chem. Ber. 101, 3567 (1968).

[184] J. Goerdeler u. R. Sappelt, Chem. Ber. 100, 2064 (1967).

[185] E. Ziegler u. H. Sterk, Mh. Chem. 99, 1958 (1968).

[186] H. E. Crabtree, R. K. Smalley u. H. Suschitzky, J. chem. Soc. (London), Sect. C 1968, 2730.

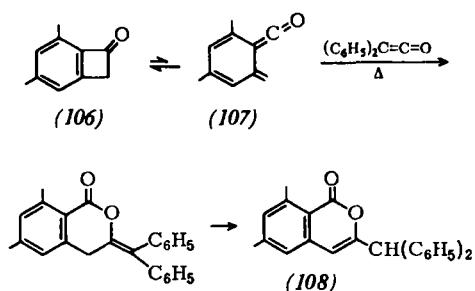
[187] R. Gompper, V. Figala u. H. Kast, unveröffentlicht.

[188] R. Gompper u. H.-D. Lehmann, unveröffentlicht.

[189] G. Ege u. E. Beisiegel, Angew. Chem. 80, 316 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 303 (1968).

addition (47) + Heterokumulen] sowie zur Cycloaddition von Heterokumulen und von polaren Systemen mit Mehrfachbindungen [83, 173, 185, 186]. Beispiele dafür sind Dimerisierungen zu (102) [188] und (105) [187]. Durch Cycloaddition von Pyridin gelangt man zu (103) [188] (dieser Verbindung – aus N-Phenylanthranilsäurechlorid und Pyridin bereitet [190] – war eine Betainstruktur zugeschrieben worden) und (104) [187] (das Primäraddukt wird dehydriert; statt Pyridin sind z.B. auch Chinolin, Isochinolin und 1-Methylimidazol verwendbar).

Die Langsamkeit der Valenzisomerisierung  $(100) \rightleftharpoons (101)$  wird durch die bisherigen Mißerfolge, Benzocyclobutene analog den Benzocyclobutenen für Cycloadditionen zu verwenden [191], betont. Daß es durch Erhitzen



mit Diphenylketen gelungen ist [156], Dimethylbenzocyclobutenon (106) über (107) in das Isocumarin (108) umzuwandeln, bestätigt die hier vertretene Auffassung vom Verhalten polarer Diensysteme gegenüber Heterokumulen.

Für Verbindungen des Typs (100) läßt sich außer der Isomerisierung zu (101) auch die Fragmentierung in Dehydrobenzol und ein Heterokumulen voraussehen. Dafür ist bis jetzt nur ein Fall bekannt, der über ein  $\beta$ -Lacton verlaufende Zerfall des *o*-Benzoldiazoniumcarboxylats zu Dehydrobenzol [192] [analog (99)  $\rightarrow$  (101)]. – Hinzuweisen ist noch auf die 1,6-dipolare Cycloaddition von *o*-Benzoldiazoniumcarboxylat an Dehydrobenzol [193].

Zu den Systemen (47) gehören formal auch die 2-Diazoniumphenolate („*o*-Chinondiazide“) und  $\alpha$ -Diazoketone, die mit Keteniminien bzw. Ketenen zu 1,4,5-Oxadiazepinen bzw.  $\gamma$ -Lactonen reagieren (vgl. [194, 195]).

## 2.4. Diels-Alder-Reaktionen

Die Frage „Ein- oder Zweistufenreaktion“ bei Diels-Alder-Reaktionen [40] und dem Zerfall von Diels-Alder-Addukten [196] ist intensiv diskutiert worden, vor allem im Hinblick auf diradikalische Zwischenstufen. Neben der überwältigenden Mehrheit von

[190] A. M. Grigorovskii, Ž. obšč. Chim. 19, 1744 (1944); Chem. Abstr. 44, 2953 d (1950).

[191] M. P. Cava in: Aromaticity, Chem. Soc., London 1967, S. 165; M. P. Cava u. R. J. Spangler, J. Amer. chem. Soc. 89, 4550 (1967).

[192] R. Gompper, G. Seybold u. B. Schmolke, Angew. Chem. 80, 404 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 389 (1968).

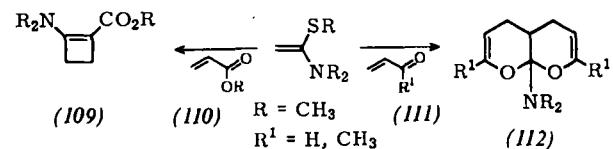
[193] T. Miva, M. Kato u. T. Tamano, Tetrahedron Letters 1968, 2743.

[194] G. Pfundt u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 405.

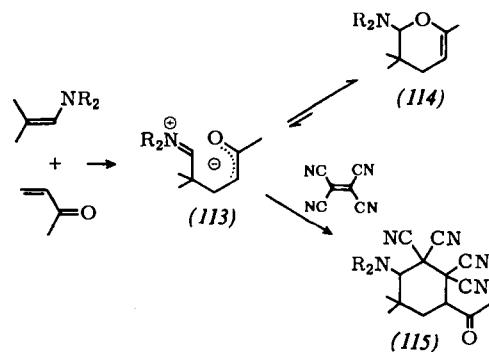
[195] W. Ried u. P. Junker, Liebigs Ann. Chem. 713, 119 (1968).

[196] H. Kwart u. K. King, Chem. Reviews 68, 415 (1968).

Synchronprozessen gibt es aber auch mehrere Beispiele (u.a. 5-Cyan-1-methyl-1,2-dihydropyridin + Acrylnitril [197]; Phosphonit- und Phosphinitester + 3-Benzyliden-2,4-pentandion [198]; 4-Methyl-1,3-pentadien + Tetracyanäthylen [199]), bei denen dipolare Zwischenstufen in Betracht zu ziehen sind. Es ist z.B. bemerkenswert, daß die elektronisch eng verwandten Verbindungen (110) und (111) sich mit Keten-S,N-acetalen [55, 57] zu (109) bzw. zu (112) umsetzen. Das



bedeutet, daß entweder die Aktivierungsenergien der 2 + 2- und der 2 + 4-Cycloaddition nahe beisammen liegen oder daß beide Reaktionen ein dipolares Zwischenprodukt haben. Stützen für die letztgenannte Ansicht kann man in der zweistufigen Cycloaddition von 3,4-Dihydroisochinolinen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone [200], vor allem aber in der Reaktion von Dimethylamino-isobuten mit Vinylmethylketon [201] sehen, die über (113) zum cyclischen sechsgliedrigen Addukt (114) führt. Bei der Einwirkung von Tetracyanäthylen auf (114) wird der im Gleichgewicht vorhandene Dipol (113) zu (115) abgefangen.



Das Isobenzofulven (116) reagiert mit *N*-Phenylmaleimid zu einem Gemisch aus (118) und (119) [202]. Während (119) nur über (117) entstanden sein kann, ist die Bildung von (118) sowohl als „synchrone“ Diels-Alder-Reaktion als auch als zweistufige Cycloaddition über (117) zu erklären. Auffallend ist, daß das 1,3-unsubstituierte Isobenzofulven nur zu einem (119) entsprechenden Addukt reagiert. Als  $(10\pi + 2\pi)$ -Cycloaddition erinnert die Folge (116)  $\rightarrow$  (117)  $\rightarrow$  (119) an die Umsetzung von Pyrrocolin mit Acetylendicarbonsäureester [203].

[197] K. Schenker u. J. Druey, Helv. chim. Acta 42, 1960 (1959).

[198] F. Ramirez, J. F. Pilot, O. P. Madan u. C. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. 90, 1275 (1968); D. G. Gorenstein u. F. H. Westheimer, ibid. 89, 2762 (1967).

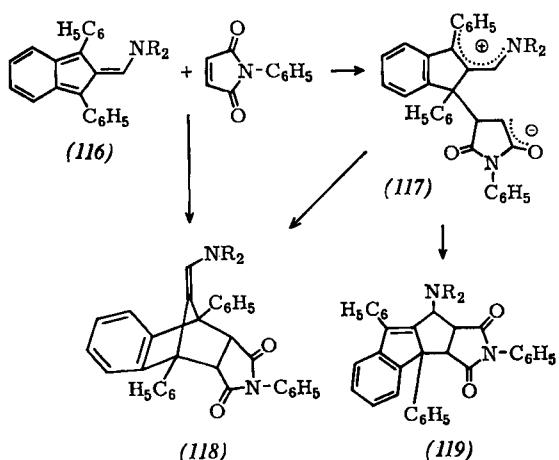
[199] C. A. Stewart, J. Amer. chem. Soc. 84, 117 (1962).

[200] C. Szántay u. L. Novák, Chem. Ber. 100, 2038 (1967).

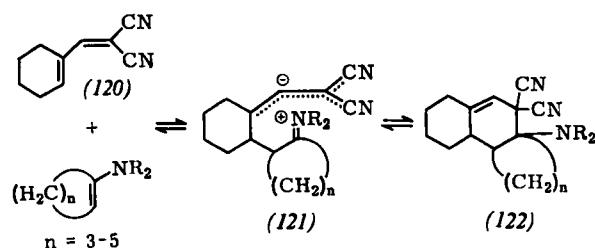
[201] I. Fleming u. M. H. Karger, J. chem. Soc. (London) C 1967, 226.

[202] K. Hafner u. W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 297 (1968).

[203] A. Galbraith, T. Small, R. A. Bairns u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 83, 453 (1961).



Der direkte Nachweis 1,6-dipolarer Zwischenprodukte (121) gelingt bei der Umsetzung von (210) mit Enaminen [30, 204]. In unpolaren Lösungsmitteln bei Raum-



temperatur und in polaren bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  entstehen die farblosen Diels-Alder-Addukte (122). Bei  $-40^{\circ}\text{C}$  erhält man dagegen die gelben kristallinen Dipole (121), die bei Temperaturerhöhung in (122) übergehen [in polaren Solventien spaltet (122) wieder zu (121) auf; s. auch Tabelle 1, Reaktion (8)]. Anzumerken ist, daß das oben erwähnte HMO-Modell [107] den Energievorteil des zweistufigen Weges zu (122) relativ zu einem einstufigen richtig wiedergibt. – Hinweise auf zweistufige polare Diels-Alder-Reaktionen finden sich auch bei Umsetzungen von Benzoylisothiocyanat mit (3a) [30].

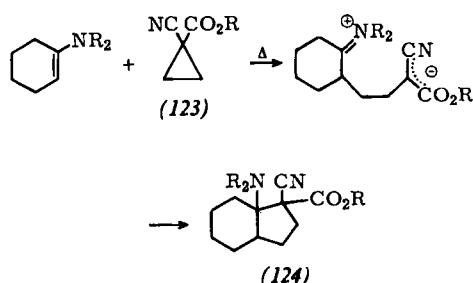
## 2.5. Cycloadditionen unter Ringöffnung

Es gibt zahlreiche Cycloadditionen, bei denen 1,x-Dipole, deren Ladungszentren nicht miteinander konjugiert sind, durch Ringöffnung gebildet werden. Beispiele, die das Prinzip charakterisieren, sind außer der Umwandlung (114)  $\rightarrow$  (113)  $\rightarrow$  (115) die Synthese von (124) aus Pyrrolidinocyclohexen und (123) [205] [auch an eine primäre Ringöffnung von (123) zu einem Carbanion-Carbonium-Paar [206] muß gedacht werden], ferner die Addition von Epoxiden an Oxazol-2-ine [180]

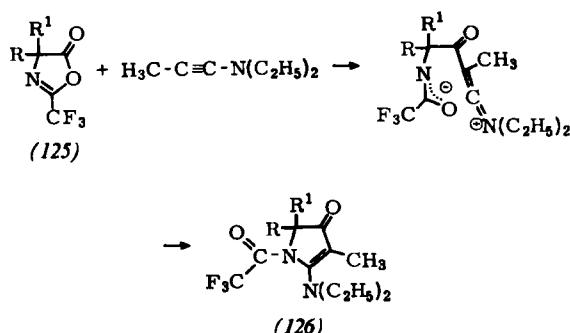
[204] Keten-S,N-acetale verhalten sich ähnlich, doch bleibt die Reaktion auf der Stufe von (121) stehen [30].

[205] J. E. Dolfini, K. Menich u. P. Corliss, Tetrahedron Letters 1966, 4421.

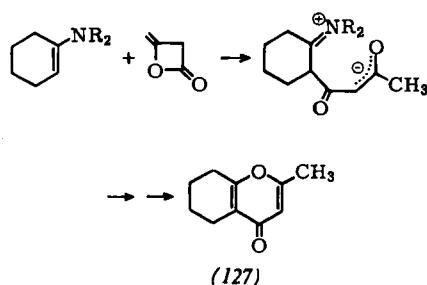
[206] D. J. Cram u. A. Ratajczak, J. Amer. chem. Soc. 90, 1475 (1968).



und schließlich die Reaktion der Oxazolone (125) mit Inaminen zu Pyrrolonen (126) [211]. Auch an die Ringerweiterung von Aziridiniumsalzen mit Aldehyden,



Ketonen, Nitrile [207] und Nitronen [208] (dies könnte ein Beispiel für eine zweistufige 1,3-dipolare Cycloaddition [38, 39, 209, 210] sein) ist noch zu erinnern und ebenfalls an die Umsetzung von Morpholinocyclohexen mit Diketen zu (127) [211] (zur Bildung von Cyclohexanderivaten mit dem Dimethylketen-Dimeren s. [212]).



Für die Unterstützung der hier wiedergegebenen Untersuchungen unseres Arbeitskreises sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 4. Februar 1969 [A 693]

[207] N. J. Leonard, Rec. chem. Progr. 26, 211 (1966); s. auch N. J. Leonard u. B. Zwanenburg, J. Amer. chem. Soc. 89, 4456 (1967).

[208] N. J. Leonard, D. A. Durand u. F. Uchimaru, J. org. Chemistry 32, 3607 (1967).

[209] R. A. Firestone, J. org. Chemistry 33, 2285 (1968).

[210] R. Huisgen, J. org. Chemistry 33, 2291 (1968).

[211] S. Hünig, E. Benzing u. K. Hübler, Chem. Ber. 94, 486 (1961).

[212] J. C. Martin, R. D. Burpitt u. H. U. Hostettler, J. org. Chemistry 32, 210 (1967).