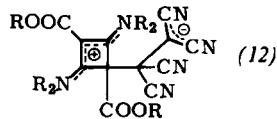


lose Nadeln, $F_p = 97\text{--}107^\circ\text{C}$ (Zers.). In Lösung jedoch tritt bei Raumtemperatur sehr rasch Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Elementaranalyse, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [in SO_2 bei -40°C : $\tau = 5.6(4\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2)/\text{Q}$ aufgesp.); $\tau = 6.2$ u. $6.5(8\text{H}(\text{N}-\text{CH}_2)/\text{Q})$; $\tau = 8.7(18\text{H}/\text{M})$] und insbesondere das IR-Spektrum [in CHCl_3 : $\nu_{\text{CN}} = 2175, 2130, \nu_{\text{CO}} = 1740, 1715, \nu_{\text{C}=\text{C}} = 1585\text{ cm}^{-1}$] beweisen die dipolare Struktur (12) des Reaktionsprodukts. Im Gegensatz zum dipolaren Zwischenprodukt, das sich aus (1) und *p*-Nitrobenzylidenmalodinitril gewinnen läßt^[6], konnten nach der Zersetzung von (12) in Methylen-



chlorid keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden. Die Isolierung des Dipoles (12) ist im Hinblick auf die Reaktion^[8] des 1,2-Diphenylcyclobutadiens mit Tetracyanäthylen besonders interessant.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von (1), hergestellt nach [1], wird in einem Schlenk-Kölbchen unter Stickstoff bei tiefen Temperaturen das Elektrophil in wenig Toluol gelöst gegeben. Nach der Reaktion wird das Produkt entweder abfiltriert oder durch Eindampfen gewonnen. Die Ausbeuten sind in allen Fällen fast quantitativ.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 308a]

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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

[2] Butadien isolierten auch M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, die unabhängig von uns die Addition von H_2O , NHR_2 und HOC_2H_5 an 1,3-Bis(dimethylamino)cyclobutadien-2,4-dicarbonsäure-dimethylester studierten (M. Neuenschwander, persönliche Mitteilung; M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970)).

[3] Vgl. T. Sasaki u. A. Kojima, Tetrahedron Lett. 1969, 3639.

[4] Dankenswerterweise aufgenommen in den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

[5] G. Seybold, Dissertation, Universität München 1969.

[6] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 83, 45 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[7] Herrn Prof. Viehe danken wir für Überlassung der Verbindung (7).

[8] P. Reeves, J. Henry u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5888 (1969).

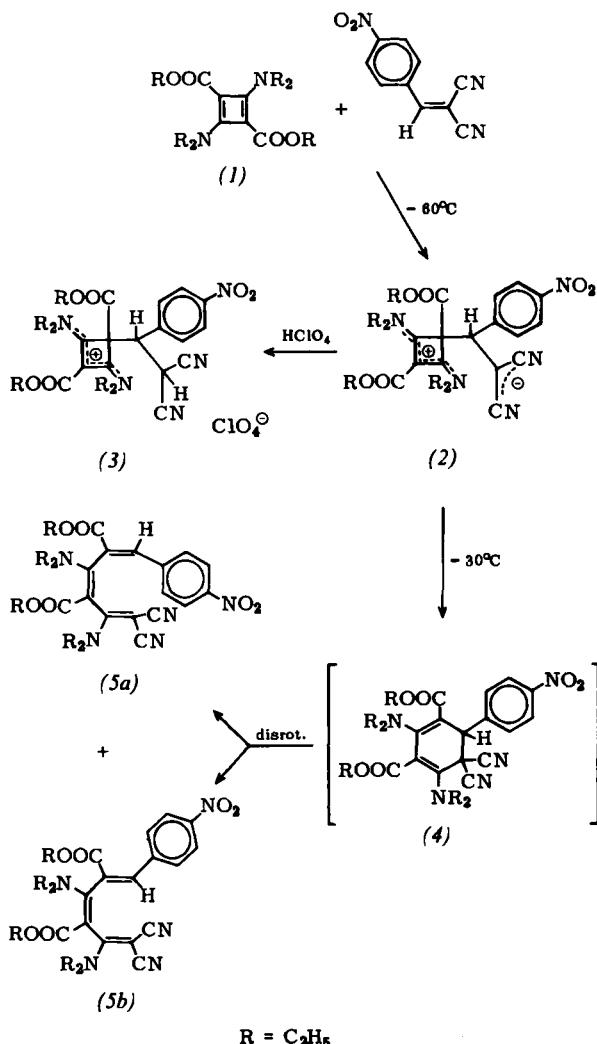
Cycloadditionen an 2,4-Bis(diäthylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäure-diäthylester^[**]

Von Rudolf Gompper und Günther Seybold^[*]

Die Bereitschaft zur Cycloaddition von Acetylenen, Olefinen und anderen Mehrfachbindungssystemen ist charakteristisch für Cyclobutadiene. Stabilisiert man sie durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen, so geht diese Fähigkeit verloren. Es interessierte daher, ob und wie die „push-pull“-Stabilisierung in (1) die Fähigkeit dieses bei Raumtemperatur beständigen Cyclobutadiens^[1] zu Cycloadditionen beeinflußt.

Während (1) gegen die reaktive, aber unpolare CC-Doppelbindung des Norbornens inert ist, reagiert es mit elektrophilen Cycloadditionspartnern schon bei tiefen Temperaturen überraschend glatt. Aufgrund der raschen Reaktion von (1) mit einfachen Elektrophilen (HX , Br_2 , CH_3J , CH_3COBr und Tropyliumperchlorat)^[2] und der Stabilität der dabei entstehen-

den Cyclobutencyan-Salze war zu vermuten, daß im Falle ausreichender Stabilisierung der negativen Ladung bei Cycloadditionen an (1) dipolare Zwischenstufen auftreten.

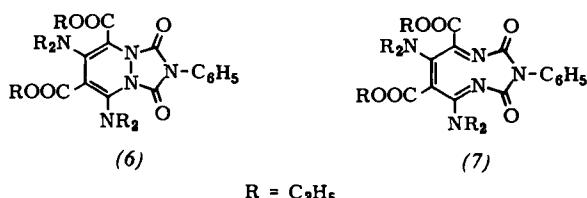


$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

Tatsächlich reagiert *p*-Nitrobenzylidenmalodinitril, das sich bereits bei Umsetzungen mit Enaminen^[3] und Keten-SN-acetaten^[4] als Dipolbildner bewährt hat, mit (1) bei -60°C unter Bildung einer tiefroten Lösung, aus der sich mit Äther ein orangegelbes kristallines Produkt ausfällen läßt, dem aufgrund seiner Eigenschaften, insbesondere seiner Schwierigkeit in unpolaren Lösungsmitteln und seiner Protonierbarkeit die dipolare Struktur (2) zuzuordnen ist. Protonierung von (2) mit wasserfreier Perchlorsäure liefert in quantitativer Ausbeute das farblose, stabile Perchlorat (3) [korrekte Elementaranalyse; IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1735, 1725$; $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1590\text{ cm}^{-1}$].

Erwärmst man die Suspension von (2) in Äther auf -30°C , so entsteht eine gelbe Lösung, aus der sich bei Raumtemperatur ein orangegelber Niederschlag abscheidet, der sich durch mehrfache Säulenchromatographie in zwei isomere 1:1-Addukte [aus (1) und *p*-Nitrobenzylidenmalodinitril] auftrennen läßt; ihre IR-Spektren unterscheiden sich nur geringfügig. Eine eingehende Analyse der Spektren lehrt, daß (NMR) die chemische Verschiebung des Signals eines einzelnen Protons bei $\tau = 2.3$ (in CDCl_3), sowie (IR) die Valenzschwingung der Cyangruppe bei 2198 cm^{-1} und der CC-Doppelbindung bei 1530 cm^{-1} nur mit den Hexatrienstrukturen (5a) und (5b) zu vereinbaren sind. Eine exakte Zuordnung der Isomeren ist aus den Spektren allein nicht möglich. Bei sehr langsamem Erwärmen (3–4 Std.) des Reaktionsgemisches von -30°C auf Raumtemperatur entsteht fast ausschließlich das offenbar thermodynamisch stabilere Isomere (gelbe Kristalle, $F_p = 144\text{--}146^\circ\text{C}$). Bei schnellem Erwärmen dagegen bildet sich vorwiegend das weniger stabile Isomere (orangegelbe Nadeln, $F_p = 120^\circ\text{C}$), das durch längeres Erwärmen quantitativ in das gelbe Isomere übergeführt werden kann.

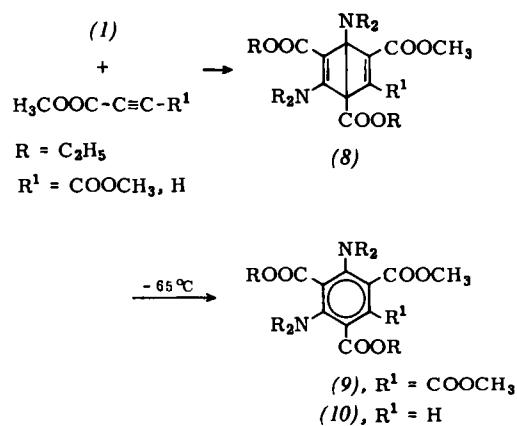
Mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion vereinigt sich (1) bei -80°C zu einem kristallinen, farblosen 1:1-Addukt [(6) oder (7)].



Von (7) würde man eine Absorption im sichtbaren Bereich erwarten. Da das Addukt jedoch farblos ist ($\lambda_{\text{max}} = 282 \text{ nm}$), schreiben wir ihm die Struktur (6) zu. Der Versuch, (6) durch Erhitzen in (7) überzuführen, schlug fehl.

(1) addiert auch *N*-Phenylmaleinimid zu einem 1:1-Addukt (zitronengelbe Nadeln, $F_p = 140^\circ C$), dessen Struktur wahrscheinlich der von (6) entspricht.

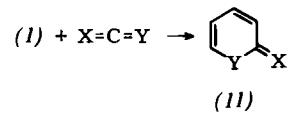
Die Umsetzung von (1) mit Acetylenen bietet sich als Möglichkeit zur Gewinnung von „push-pull“-substituierten Dewar-Benzolen an. Fügt man zu einer Lösung von (1) in THF bei -65°C Acetylendicarbonsäure-dimethylester, so wird die Lösung einige Sekunden tiefrot, danach schwach gelb. Aus ihr läßt sich in 89% Ausbeute ein gelbliches Öl ($n_{\text{D}}^{23} = 1.5033$) isolieren, bei dem es sich nach Elementaranalyse und Molekulargewicht (osmometrisch) um ein 1:1-Addukt handelt. Seine thermische Stabilität (es widersteht längerem Erhitzen auf 100°C) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (die Esteräthylgruppen unterscheiden sich nur wenig voneinander) sprechen für die Struktur (9).



Analog läßt sich (1) auch mit Propiolsäure-äthylester umsetzen. Die chemische Verschiebung des Signals des Ringprotons [$\tau = 2.0$ (in CDCl_3)] offenbart den aromatischen Charakter des Reaktionsprodukts (10). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist weiterhin zu entnehmen, daß das Addukt jeweils zwei gleiche Ester- und Diäthylaminogruppen beherbergt und damit Struktur (10) besitzen muß. Daraus folgt, daß die Additionsrichtung des Propiolsäureesters an (1) einheitlich ist. Dies zwingt, wenn man sterische Effekte als unbedeutend betrachtet, zur Annahme einer dipolaren Zwischenstufe oder eines stark polaren Übergangszustandes. – Durch die Symmetrie des Addukts (10) wird erneut bewiesen, daß die beiden Diäthylamino- und die beiden Estergruppen im Cyclobutadien (1) nicht benachbart sind, sondern die 1,3- bzw. 2,4-Positionen besetzen.

Die Dewar-Benzol-Zwischenstufe (8) ließ sich selbst bei -46°C nicht NMR-spektroskopisch nachweisen. Die im Vergleich zu anderen Dewar-Benzolen ungewöhnliche Instabilität von (8) lehrt erneut, daß der Wert von Orbitalsymmetrie-Betrachtungen bei polaren Systemen begrenzt ist. Mit einem von H. U. Wagner^[5] entwickelten HMO-Modell läßt sich die schnelle Valenzisomerisierung von (8) in (9) erklären.

Mit Heterokumulenen reagiert (1) bei Raumtemperatur unter Bildung sechsgliedriger cyclischer 1:1-Addukte (11).



Hetero-kumulen	Fp (°C)	Ausb. (%)	IR (cm^{-1})
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$	100-101	85	1715, 1630, 1510, 1190
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$	94	70	1730, 1580, 1500
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCNC}_6\text{H}_5$	114-116	78	1660, 1680, 1500
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCO}$	75	90	1679, 1650, 1600, 1560

Eingegangen am 24. November 1970 [Z 308b]

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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

[2] *R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 83, 44 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).*

[3] H. Müller, Dissertation, Universität München 1970.

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

[5] H. U. Wagner, unveröffentlicht

Nachweis von Dipolen bei Cycloadditionen an Allene

Von *Rudolf Gompper* und *Dietrich Lach*^[*]

In Zusammenhang mit Versuchen^[1], Dipole des Typs (1) und (2) als Zwischenprodukte von Cycloadditionen an Allene und



Heterokumulene nachzuweisen und zu isolieren, haben wir neben anderen „elektronenreichen“ Allenen auch Tetraakis(äthylthio)allen^[2] (3) mit Tetracyanäthylen sowie Sulfonylisocyanaten und -isothiocyanaten umgesetzt. Da vor kurzem das

