

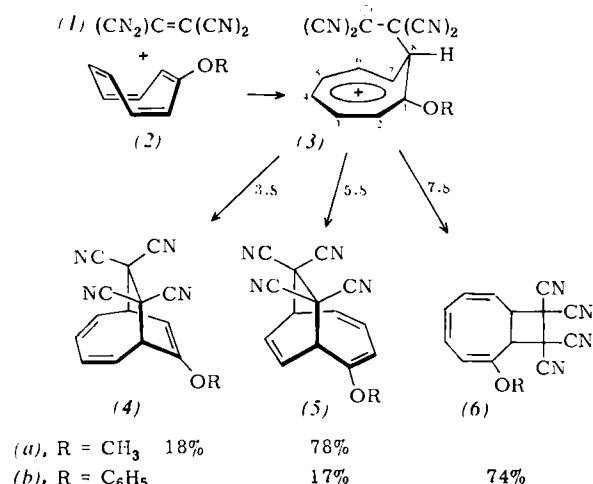
- [6] Versuche von W. E. Konz, München 1968.
 [7] E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt u. R. Huisgen, Chem. Ber. 104, 1562 (1971).
 [8] R. Huisgen, G. Boche u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3345 (1967).
 [9] R. Huisgen u. J. Gasteiger, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
 [10] L. A. Paquette, J. R. Malpass u. T. R. Barton, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4714 (1969).
 [11] J. Gasteiger u. R. Huisgen, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
 [12] G. Schröder, G. Kirsch, J. F. M. Oth, R. Huisgen, W. E. Konz u. U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2405 (1971).
 [13] R. Huisgen, W. E. Konz u. G. E. Gream, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4105 (1970).
 [14] Darstellung: J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2412 (1971).

1,4-Cycloadditionen des Tetracyanäthylen an Methoxy- und Phenoxy-cyclooctatetraen

Von Johann Gasteiger und Rolf Huisgen¹⁾

Bei der Diels-Alder-Reaktion beobachtet man eine um 6 Zehnerpotenzen zunehmende Dienophil-Aktivität in der Folge Maleinanhydrid, Tetracyanäthylen (1) und *N*-Phenyl-azodicarbonsäure-imid^[11]. Diese Reihenfolge entspricht derjenigen steigender Elektrophilie.

Cyclooctatetraen reagiert mit Maleinanhydrid und (1) ausschließlich über das quasi-planare Dienensystem des valenztautomeren Bicyclo[4.2.0]octatriens^[2]. Mit *N*-Phenyl-azodicarbonsäure-imid tritt daneben noch eine direkte 1,4-Addition auf, vermutlich über eine Homotropylium-Zwischenstufe^[3]. Erhöht man nun die Elektronendichte des Cyclooctatetraens durch eine Methoxy- oder Phenoxy-Funktion, dann kommt es schon mit Tetracyanäthylen, nicht aber mit Maleinanhydrid, zur 1,4-Anlagerung an den vierfach ungesättigten achtgliedrigen Ring. Die Homotropylium-Zwischenstufe (3) wird durch die Ätherfunktion zusätzlich stabilisiert.

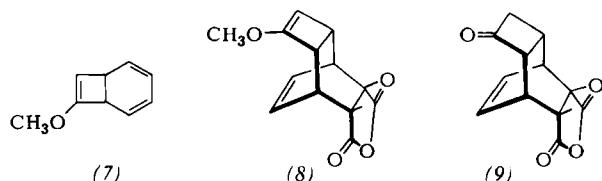


Bei der Reaktion von Methoxy-cyclooctatetraen (2a)^[4] mit (1) in Benzol (15 Stunden bei 20°C) gelangt man zu einem Cycloadduktgemisch, das laut NMR-Analyse (4a) und (5a) im Verhältnis 20:80 enthält. Die fraktionierende Kristallisation liefert die im Formelschema angegebenen

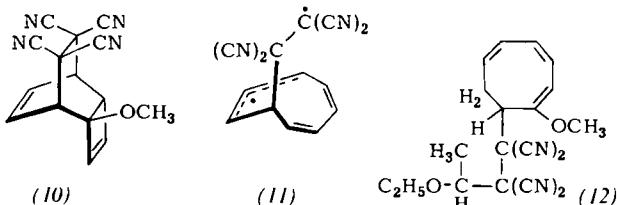
[*] Dr. J. Gasteiger und Prof. Dr. R. Huisgen
 Institut für Organische Chemie der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23

Ausbeuten. Analoges gilt für die 40-stündige Umsetzung des Phenoxy-cyclooctatetraens (2b)^[4] mit (1); hier bildet sich vornehmlich (6b) mit seinem viergliedrigen Ring.

Alle Addukte wurden NMR-spektroskopisch analysiert. Doppelresonanzmessungen bei 100 MHz sowie Spintickling machten alle τ - und J-Werte zugänglich und ermöglichen deren zweifelsfreie Zuordnung. Die Iteration der mit dem Computer-Programm LAME^[5] berechneten Spektren diente der Simulierung der experimentellen Spektren und der Präzisierung der Parameter.



Maleinanhydrid reagiert mit (2a) nur über das Valenztautomere (7). Nach 40 Stunden bei 70°C in Benzol isoliert man 99% (8), das schon in feuchtem Essigester zu (9), früher aus Cyclooctatrienon und Maleinanhydrid erhalten^[6], hydrolysiert.



Die Bestrahlung des Addukts (5a) in Äther mit der Quecksilber-Hochdrucklampe im Glasgefäß führt zu 37% Methoxy-cyclooctatetraen (2a), 44% des tricyclischen Addukt-Isomeren (10) und 6.5% der Verbindung (12), in der das Addukt formal eine Molekül Diäthyläther aufgenommen hat. Auch die Strukturen (10) und (12) wurden mit Hilfe der 100-MHz-NMR-Spektren durch Entkopplungsexperimente geklärt.

Die Photolyse von (5a) zu (2a) ist als Cycloreversion des Typs [6+2] von S_1 aus symmetrie-erlaubt; auch die Spaltung von (11) könnte zu (2a) führen. Die disrotatorische Cyclisierung des 1,3-Diensystems in (5a) zum Cyclobuten-Ring in (10) ist vom S_1 -Zustand aus erlaubt. Das Äther-Addukt (12) könnte über das Biradikal (11) entstehen.

Eingegangen am 2. Juni 1972 [Z 660b]

- [1] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964); J. Sauer u. B. Schröder, ibid. 100, 678 (1967).
 [2] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).
 [3] R. Huisgen, W. Konz u. U. Schnegg, Angew. Chem. 84, 765 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).
 [4] J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz u. U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2412 (1971).
 [5] C. W. Haigh, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 4, 311 (1971).
 [6] A. C. Cope, S. F. Schaeren u. E. R. Trumbull, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1096 (1954).