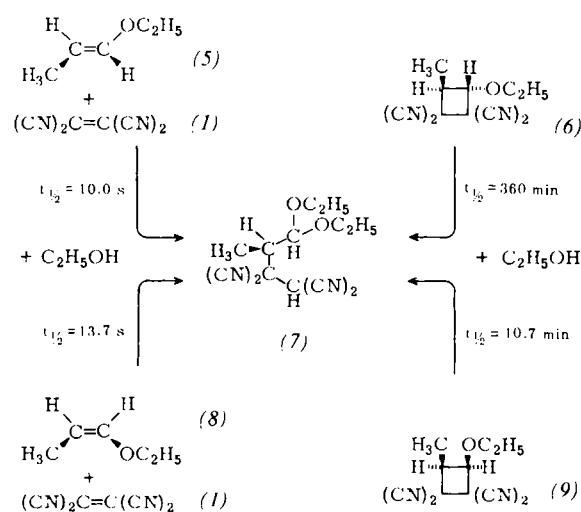


bei 6.26, 6.37 und 8.73; 4.96 (s, 4-H), 5.23 (t, 1-H), 7.42 (d, 2-H₂]. Dank der Acidität des 4-H löst sich (3) in wäßrigem Natriumcarbonat und wird durch Säure wieder abgeschieden. Analog gewinnt man die acetalischen Abfangprodukte der Tabelle 1 aus diversen Enoläthern und (1) mit Alkoholen; die 1:1:1-Addukte sind durch Elementaranalyse und Spektren charakterisiert.

Wird wirklich die zwitterionische Zwischenstufe (2) durch Alkohol abgefangen oder geht das Acetal (3) aus der Alkoholyse des Cyclobutans (4) hervor? Tatsächlich wird (4) von Methanol in (3) übergeführt, aber in langsamere Reaktion, die vermutlich über den gleichen 1,4-Dipol (2) stattfindet. Schon früher beschrieben wir die langsame Gleichgewichtseinstellung der *cis-trans*-isomeren Cyclobutane (6) und (9) im polar-aprotonischen Acetonitril¹¹. In Schema 2 sind die Halb-reaktionszeiten bei 25 °C für die Umsetzungen von (1) mit *trans*- und *cis*-Äthyl-propenyläther (5) bzw. (8) in Äthanol (0.25 mol/l; Photometrie des orangefarbenen Charge-transfer-Komplexes von (1) mit Äthanol) und für die NMR-spektroskopisch verfolgte Äthanolyse von (6) und (9) zusammengestellt.

Das acetalische Addukt (7) bildet sich aus (5) und (8) mit (1) 2200- bzw. 47mal rascher als durch Äthanolyse der epimeren Cyclobutane (6) bzw. (9). Äthanol fängt somit eine Zwischenstufe auf dem Weg der 2+2-Cycloaddition von (1) an Enoläther ab.



Schema 2

Ein letzter Einwand: Vielleicht werden die acetalischen 1:1:1-Addukte nicht aus den 1,4-Dipolen vom Typ (2), also durch Abfangen von Zwischenstufen der Cyclobutan-Bildung, sondern auf einem unbekannten (allerdings schwer vorstellbaren) Weg aus den drei Komponenten gebildet. Wäre das der Fall, dann müßte dieser Weg x so rasch sein, daß er die 2+2-Cycloaddition unterdrückt, denn die Cyclobutane unterliegen viel langsamere Ringöffnung in Alkohol. Kinetische Messungen lehren, daß Enoläther sich mit (1) in Alkoholen sogar *langsamer* umsetzen als für die 2+2-Cycloaddition anzunehmen ist. Die erwarteten Werte gründen sich auf die linearen Beziehungen von $\log k_2^{13}$ mit dem empirischen Parameter E_1 der Solvenspolarität⁸. Nach der Extrapolation z.B. für 2H-3,4-Dihydropyran sollte die Reaktion mit (1) in Äthanol und Methanol 38- bzw. 880mal rascher sein als in Acetonitril. Wie Tabelle 2 zeigt, weisen vier Enoläther in Alkoholen kleinere Geschwindigkeitskonstanten auf als in Acetonitril. Dieses Zurückbleiben der Geschwindigkeitskonstante in Alkoholen wird häufig bei spezifischer Solvatation eines Reaktanten durch OH-Verbrückung mit Alkohol beobachtet^{9,10}.

Tetracyanäthylen (1) und Enoläther in Alkohol liefern bei kinetischem Reaktionsabschluß das Acetal als Abfangprodukt und das 2+2-Cycloaddukt nebeneinander. Die Geschwindigkeitsverhältnisse der vom Zwitterion des Typs (2) ausgehenden Reaktionen, also $k_A[\text{Alkohol}]/k_{\text{cycl.}}$, hängen von der

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von (1) mit Enoläthern in Alkoholen (zu Dialkylacetalen) und in Acetonitril (zu 2+2-Cycloaddukten) bei 25 °C.

Enoläther	Solvans	$10^2 k_2$ [l·mol ⁻¹ s ⁻¹]
2H-3,4-Dihydropyran	Methanol	0.38
	Äthanol	0.21
	Acetonitril	0.70
<i>cis</i> -Methyl-propenyläther	Äthanol	0.93
	Acetonitril	50
	Äthanol	0.79
<i>trans</i> -Methyl-propenyläther	Acetonitril	41
	Methanol	33
	Äthanol	21
1-Äthoxyisobuten	Acetonitril	63

Struktur des Enoläthers und des Alkohols ab; man findet für die *cis*-Form (*trans*-Form) des Methyl-propenyläthers bei 0 °C folgende Werte für das Verhältnis Acetal/Cyclobutan: in Methanol 12.3 (2.3), in Äthanol 5.3 (2.3), in Isopropylalkohol 4.6 (1.4) und in tert.-Amylalkohol 1.4 (0.59).

Eingegangen am 25. Oktober 1973 [Z. 946a]

- [1] R. Huisgen u. G. Steiner, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5054 (1973); vgl. die Versuche mit (1) und *cis*-Anethol; P. D. Bartlett, Quart. Rev. Chem. Soc. 24, 473 (1970).
- [2] R. Huisgen u. G. Steiner, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5055 (1973).
- [3] G. Steiner u. R. Huisgen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5056 (1973).
- [4] R. Huisgen u. G. Steiner, Tetrahedron Lett. 1973, 3763.
- [5] G. Steiner u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1973, 3769.
- [6] F. K. Fleischmann u. H. Kelm, Tetrahedron Lett. 1973, 3773.
- [7] J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2210 (1962).
- [8] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963); C. Reichardt: Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [9] Substitution von 4-Nitrohalogenbenzolen mit Piperidin: II. Suhr, Chem. Ber. 97, 3277 (1964).
- [10] Additionskonstanten von sek. Aminen an Acetylen-carbonsäureester: B. Giese u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1967, 1889.

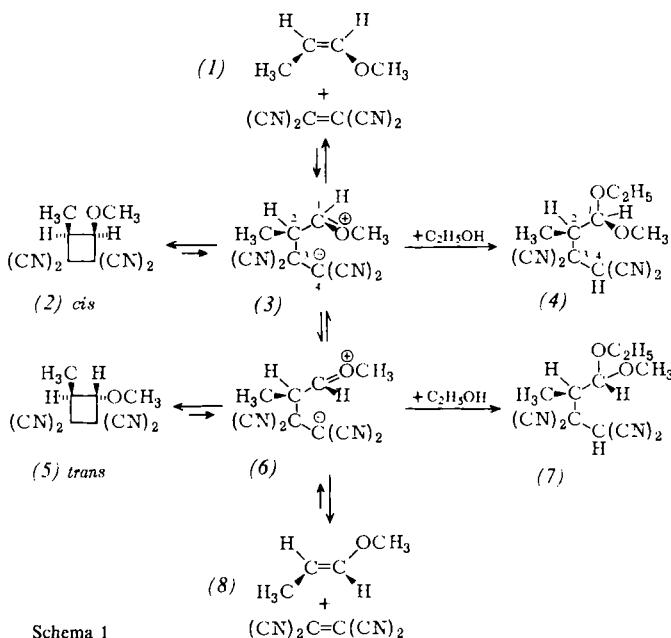
Zur Konformation der zwitterionischen Zwischenstufen aus Tetracyanäthylen und Alkyl-propenyläthern

Von Rolf Huisgen, Reinhard Schug und Gerd Steiner^{1*}

Bei der Addition von Äthanol an die Zwitterionen (3) und (6), die aus *cis*- (1) bzw. *trans*-Propenyl-methyläther (8) mit Tetracyanäthylen (TCNE) hervorgehen¹¹, entstehen die Acetale (4) und (7), die zwei Chiralitätszentren (C-1 und C-2) besitzen. Überraschenderweise vollzieht sich die Äthanolanlagerung stereospezifisch. Der *cis*-Propenyläther (1) gibt mit Äthanol bei 0 °C 84% der Acetale (4) und (7)¹¹ im Verhältnis 18:1 neben 16% des *cis*-Cyclobutans (2) (Schema 1). Die Umsetzung ist nach 15 min abgeschlossen; die NMR-Analyse erfaßt die Produkte des kinetischen Reaktionsabschlusses.

[*] Prof. R. Huisgen, Dipl.-Chem. R. Schug und Dr. G. Steiner
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

Der *trans*-Propenyläther (8) tritt dagegen mit TCNE in Äthanol unter bevorzugter Bildung des Acetals (7) zusammen [$(4):(7)=1:17$]; daneben findet man 30% der 2+2-Cycloaddukte, und zwar 29% *trans*-Cyclobutan (5) und $\approx 1\%$ des *cis*-Isomeren (2) (Schema 1). Man kann Methyl- und Äthylrest des Enoläthers und des Alkohols vertauschen: Nun mehr vereinigt sich TCNE in Methanol mit dem *cis*-Propenyläther (9) zu den Acetalen (4) und (7) im Verhältnis 1:29 und mit dem *trans*-Enoläther (10) im Verhältnis 13:1.



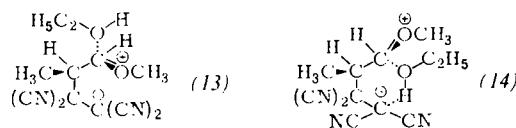
Schema 1

Bei den *cis*-Zwitterionen des Typs (3) ist die Reaktion mit Alkoholen 5- bzw. 8mal schneller als die Cyclisierung zu (2). Dieser Vorzug der Acetal- vor der Cyclobutan-Bildung ist bei den *trans*-Zwitterionen des Typs (6) mit Verhältnissen von 2.3 und 1.7 geringer (Tabelle 1).

die Stereospezifität gering sein, und die Reaktion mit Alkohol ließe die diastereomeren Acetale (4) und (7) in nahezu gleichem Verhältnis, von (1) und (8) ausgehend, erwarten. Aus der hohen Stereospezifität der Acetalbildung muß man schließen, daß die meisten Zwitterionen in den „U-Konformationen“ (3) und (6) auftreten, also im Zustand geringsten Coulomb-Potentials der Ladungszentren; eine Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen elektrophilem und nucleophilem Zentrum mag zur Stabilisierung der räumlichen Anordnung beitragen.

In Acetonitril treten die Zwitterionen (3) und (6) in die Cyclisierung zu (2) bzw. (5) und in die *cis-trans*-Isomerisierung durch Rotation im Verhältnis von 1:5 bzw. 1:4 ein, 16% bzw. 20% nicht-stereospezifisch gebildetem Cyclobutan entsprechend^[2].

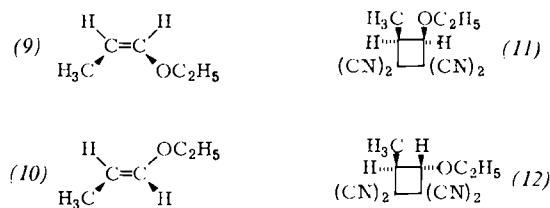
Die Stereospezifität der Acetal-Bildung in Alkohol ist höher. Offensichtlich findet sehr früh eine konfigurations-stabilisierende Wechselwirkung des Zwitterions mit dem Alkohol statt. Auffallenderweise erfolgt die in Alkohol als Nebenreaktion ablaufende 2+2-Cycloaddition mit höherer Stereospezifität als in Acetonitril. In Alkohol besteht nur dann die Chance der Cyclobutan-Bildung, wenn die Zwitterionen in den für die Cyclisierung idealen Konformationen (3) und (6) gebildet werden. Daß „schlecht orientierte“ Zwitterionen immer noch auftreten und von Alkohol abgefangen werden, lehrt der Vergleich mit der 98proz. Stereospezifität der Acetal-Bildung bei



der Äthanolyse des reinen Methoxycyclobutans (2) sowie der 99- bzw. 98proz. Stereospezifität bei der Methanolyse der Äthoxycyclobutane (11) und (12) (Tabelle 1). Aus der vergleichsweise langsamen Ringöffnung der Cyclobutane^[1] gehen fast nur „ideale“ Zwitterionen hervor, die hochstereospezifisch mit Alkohol reagieren.

Tabelle 1. Reaktionen von *cis*- und *trans*-Propenyl-alkyläthern mit TCNE in Alkohol sowie Alkoholyse der Cyclobutane.

Reaktion	T [°C]	Acetale [%] (4) (7)	(4):(7)	Cyclobutane [%] <i>cis</i> <i>trans</i>
(1) + TCNE in Äthanol	0	79.6 4.4	18:1	16 (2) < 1 (5)
(8) + TCNE in Äthanol	0	4 66	1:17	≈ 1 (2) 29 (5)
(9) + TCNE in Methanol	0	3 86	1:29	10 (11) ≈ 1 (12)
(10) + TCNE in Methanol	0	58.6 4.4	13:1	< 1 (11) 37 (12)
(2) + Äthanol	0	98 2	49:1	
(11) + Methanol	25	1 99	1:99	
(12) + Methanol	25	98 2	49:1	



Würden die Zwitterionen aus den Enoläthern (1) und (8) mit TCNE in beliebigen Konformationen entstehen, sollte

Die Konfiguration der Acetale (4) und (7) muß durch Röntgen-Strukturanalyse geklärt werden. Wie im Schema 1 und in (13) gezeigt, bevorzugen wir einen selektiven Angriff des Alkohols auf das Carbonium-Oxonium-Zentrum „von oben“ vor einer Abreaktion über das cyclische H-Chelat (14), das zum Epimeren bezüglich C-1 führen sollte.

Eingegangen am 25. Oktober 1973 [Z 946b]

[1] Isolierung und Strukturaufklärung von (4) und (7) siehe R. Huisgen, R. Schug u. G. Steiner, Angew. Chem. 86, 47 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 1 (1974).

[2] R. Huisgen u. G. Steiner, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5054, 5055 (1973).