

Tabelle 2. IR- und ¹H-NMR-Daten von (3) und (4).

Verb.	IR [cm ⁻¹] (KBr) [a]	¹ H-NMR [c, d]	IR [cm ⁻¹] (KBr) [g]	¹ H-NMR [c, d]
(a)	1787, 1650, 1615	—, 7.03, 6.11, — [e]	1672, 1672, 1625	—, 5.43, [h], — [j]
(b)	1789, 1705, 1628	—, 7.14, 5.11, 3.55 [f]	1688, 1738, 1635 (CCl ₄)	—, 4.33, 7.46, 3.50 [k]
(c)	1786, 1710, 1622	1.89, —, 5.35, 3.53	1680, 1733, 1645	2.17, 4.28, —, 3.52
(d)	1791, [b], 1617	1.71, —, 4.63, —	1695, [i], 1648 (CCl ₄)	2.27, 4.58, —, —
(e)	1771, [b], 1620	1.60, —, 4.65, —	1671, —, 1628 (CHCl ₃)	—, 3.18, —, —
(f)			1660, —, 1625	—, 3.97, 7.55, — [l]
(g)				

[a] $\nu_{C=O}$ (Ring), $\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$. [b] $\nu_{C\equiv N}=2215\text{ cm}^{-1}$. [c] δ -Werte [ppm], in CDCl₃ rel. TMS int. [d] δ_{CH_3} , δ_{5-H} , δ_{6-H} , δ_{OCH_3} . [e] $J_{5,6}=13.4\text{ Hz}$. [f] $J_{5,6}=13.8\text{ Hz}$. [g] $\nu_{C=O}$ (Ring), $\nu_{C=O}$, $\nu_{C\equiv N}$ (sehr schwach). [h] Von Aromatensignalen verdeckt. [i] $\nu_{C\equiv N}=2255\text{ cm}^{-1}$. [j] $J_{5,6}=4.6\text{ Hz}$. [k] $J_{5,6}=4.1\text{ Hz}$. [l] $J_{5,6}=4.0\text{ Hz}$.

bisher unbekannten *N*-Vinyl-1,2-diazetidion-System und zu neuen 4,5-Dihydro-2*H*-pyridazin-3-on-Derivaten.

Eingegangen am 4. November 1976 [Z 600]

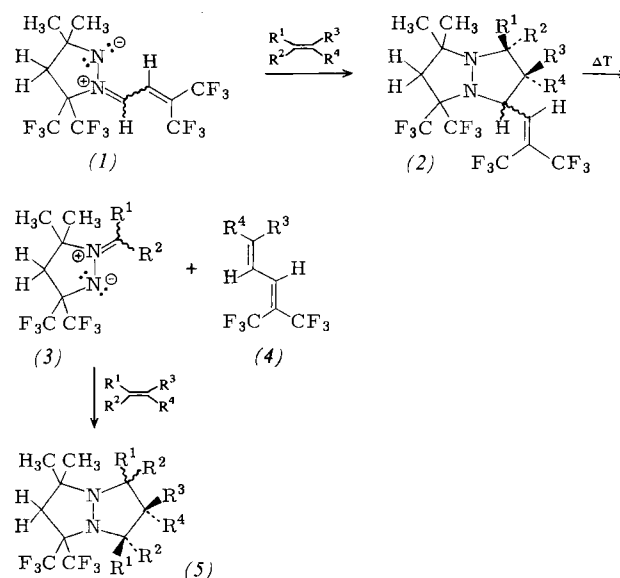
- Reaktionen mit Azoverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: S. Sommer, Tetrahedron Lett., im Druck.
- H. Staudinger: Die Ketene. F. Enke Verlag, Stuttgart 1912, S. 91.
- a) C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1963, 674; b) R. C. Kerber, T. J. Ryan u. S. D. Hsu, J. Org. Chem. 39, 1215 (1974); c) S. Sommer, Angew. Chem. 88, 449 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 432 (1976).
- Mit Ausnahme von (1*d*) und (1*e*) sind alle aufgeführten Azoolefine in der Literatur beschrieben. (1*d*) (Fp=92–93°C, aus Methanol) und (1*e*) (Fp=127–128°C, aus Methanol) wurden nach einer allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von 3-Arylazo-crotononitrilen [7] synthetisiert. Die Trennung des mit 75proz. Ausbeute erhaltenen Isomerengemisches [(1*d*): (1*e*) = 82:18] erfolgte säulenchromatographisch an Silicagel (Hexan/Essigester = 3:1). Die zitierte Vorschrift [7] enthält keine Angaben über die Stereochemie der so hergestellten Azoalkene und über das Auftreten von Stereoisomeren.
- Das Produktverhältnis wurde aus den Integralen der Methylsignale im ¹H-NMR-Spektrum der Rohlösung ermittelt.
- Zusammenfassung: R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).
- A. Quilico u. R. Justoni, Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett., Rend. 2, 69, 587 (1936).

Dipol-Metathese^[**]

Von Klaus Burger, Helmut Schickaneder und Claus Zettl^[*]

1,5-Dipole des Typs (1)^[1] sind durch elektrocyclische Ringöffnung aus 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]oct-2-enen zugänglich^[2]. Mit Doppelbindungssystemen reagiert das in (1) vorhandene Azomethiniminsystem unter [3+2]-Cycloaddition.

Die Cycloaddukte (2) besitzen die Voraussetzungen für eine [3+2]-Cycloreversion. Die Auslösetemperatur hängt von der Art der Substituenten an C-3 und C-4 ab.



Die Umsetzung von (1) mit Ethylentetracarbonitril verläuft über (2) zum stabilen 1,3-Dipol (3*a*) und zum 4,4-Bis(trifluoromethyl)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril (4*a*). Die Reaktion von (1) mit Fumarsäuredinitril liefert neben zwei stereoisomeren [3+2]-Cycloaddukten [(2*b'*), (2*b''*)] und den Produkten der Cycloreversion [(3*b*), (4*b*)] ein aus (3*b*) und Fumarsäuredinitril hervorgehendes [3+2]-Cycloaddukt (5*a*), das bei einem

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2) bis (5). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹]
(2 <i>b'</i>)	CN	H	H	CN	35	121	2250 [a], 1675 [b]
(2 <i>b''</i>)	H	CN	CN	H	9	127–129	2250 [a], 1680 [b]
(2 <i>c</i>)	CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	41	76	1750–1730, 1675 [b]
(2 <i>d</i>)	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	30	Öl	1760–1710, 1680 [c]
(3 <i>a</i>)	CN	CN	—	—	81	133–135	2215, 2195, 1468 [b]
(4 <i>a</i>)	—	—	CN	CN	—	—	2240, 2220, 1655, 1610 [c]
(4 <i>b</i>)	—	—	H	CN	—	—	2220, 1650, 1595 [c]
(5 <i>b</i>)	CN	H	H	CN	30	131	2255 [a, b]
(5 <i>c</i>)	CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	17	92	1760–1730 [b]
(5 <i>d</i>)	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	20	105	1758, 1742 [b]

[a] Sehr schwach. [b] In KBr. [c] Als Film.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dr. H. Schickaneder, Dipl.-Chem. C. Zettl
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Bu 277/4) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Überschuß an Fumarsäuredinitril und höherer Temperatur zum Hauptprodukt wird. Entsprechend verlaufen die Umsetzungen von (1) mit Fumarsäure- und Maleinsäuredimethylester; allerdings konnte in diesen Fällen neben (5) bisher nur jeweils ein Cycloaddukt der Struktur (2) isoliert werden.

Die aus einer [3+2]-Cycloaddition mit anschließender [3+2]-Cycloreversion bestehende Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) ist eine Dipol-Metathese. Sie bietet einen allgemeinen Zugang zu verschiedenen substituierten Azomethinimin (3) sowie eine neue 1,3-Butadiensynthese. Die Reaktion (1) → (2) → (3) → (5) ist eine neue Variante der dipolaren Cyclosynthese.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

4.10 g (10 mmol) (1) und etwas mehr als die äquimolare Menge eines Dipolarophils werden in 50 ml Tetrahydrofuran 2 bis 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels trennt man von eventuell vorhandenem Festprodukt ab und fraktioniert das verbleibende Öl durch Säulenchromatographie mit Chloroform an Kieselgel.

Eingegangen am 13. September 1976 [Z 591 a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60935-02-6 / (2): 60949-91-9 / (2b): 60935-03-7 / (2c): 60935-04-8 / (3a): 60935-05-9 / (3b): 60935-06-0 / (4a): 60935-07-1 / (4b): 60935-08-2 / (5b): 60935-09-3 / (5c): 60935-10-6 / Ethylentetracarbonitril: 670-54-2 / Fumarsäuredinitril: 764-42-1 / Fumarsäuredimethylester: 624-49-7 / Maleinsäuredimethylester: 624-48-6.

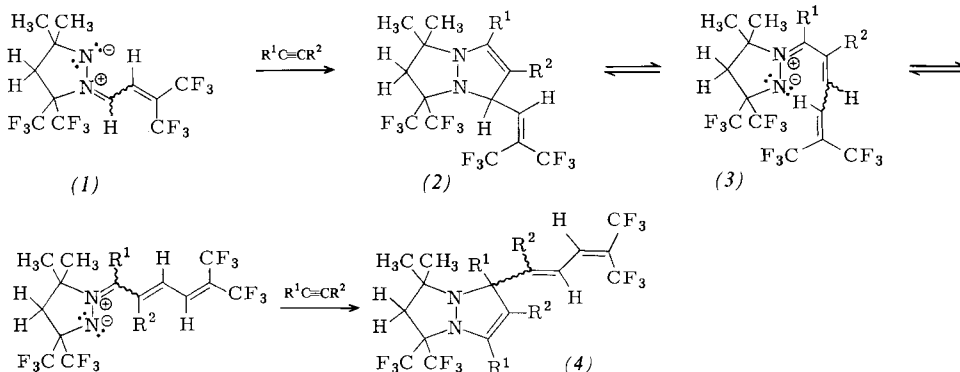
[1] Als 1,5-Dipole seien 1,3-Dipole mit interner Oktettstabilisierung definiert, die mit einem ungesättigten Substituenten konjugiert sind [H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970)].

[2] K. Burger, H. Schickaneder u. C. Zettl, Synthesis, im Druck.

Ein allgemeines Verfahren zur Erzeugung von konjugierten 1,x-Dipolen^{[**][1]}

Von Klaus Burger, Helmut Schickaneder und Claus Zettl^[*]

1,5-Dipole der Struktur (1)^[2] addieren Substanzen mit Dreifachbindungen unter Bildung von 1,5-Diazabicyclo-[3.3.0]oct-2-enen (2); Propiolsäuremethylester liefert dabei die Orientierungsisomere (2a) und (2b).



Die Cycloaddukte (2) besitzen die Fähigkeit zur elektrocyclischen Ringöffnung. Die Lage des Gleichgewichts (2) ⇌ (3) hängt von der Art der Substituenten R¹ und R² ab^[3]. Während (2a) bei Raumtemperatur in CDCl₃ in einem 78:22-Gleichgewicht mit der 1,7-dipolaren Spezies (3a) steht, ist im Falle des Orientierungsisomers (2b) ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nur der 1,7-Dipol (3b) nachweisbar. Das Addukt von (1)

mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester liegt unter gleichen Bedingungen ausschließlich in der Form (2c) vor.

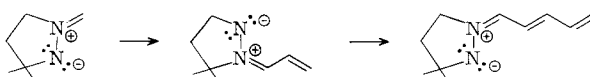
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2) bis (4). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹]
(2a)	H	CO ₂ CH ₃	49	107	1670 (breit), 1572 [a]
(2c)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	73	107	1752, 1690 (breit), 1580 [a]
(3b)	CO ₂ CH ₃	H	15	Öl	1715, 1617 [b]
(4a)	H	CO ₂ CH ₃	70	Öl	1720-1670, 1650, 1587 [b]

[a] In KBr. [b] Als Film.

Der 1,7-Dipol (3a) reagiert mit Substanzen, die Dreifachbindungen enthalten, ebenfalls als Azomethinimin; das Hauptprodukt (4a) ist als 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]oct-2-en wieder zur elektrocyclischen Ringöffnung geeignet.

Durch Wiederholung der Reaktionsfolge aus [3+2]-Cycloaddition eines Acetylsens und elektrocyclischer Ringöffnung gelingt der Aufbau von 1,x-Dipolen aus 1,3-Dipolen. Bei jedem Verlängerungsschritt wechselt das Dipolende vom einen zum anderen Stickstoffatom. Die Reaktion ist zugleich ein neuer Typ der Oligomerisation von Acetylenen.



Allgemeine Arbeitsvorschrift

5 mmol (1) oder (2a) ⇌ (3a) werden mit der äquimolaren Menge eines Dipolarophils in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit Hexan/Chloroform (2:1) an Kieselgel gereinigt. Zur Rein-

darstellung von (3b) wurde zusätzlich auf PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck) schichtchromatographiert.

Eingegangen am 13. September 1976 [Z 591 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60935-02-6 / (2a): 60935-11-7 / (2b): 60935-12-8 / (2c): 60935-13-9 / (3a): 60935-14-0 / (3b): 60935-15-1 / (4a): 60935-16-2 / Propiolsäuremethylester: 922-67-8 / Acetylendicarbonsäuredimethylester: 762-42-5.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dr. H. Schickaneder, Dipl.-Chem. C. Zettl
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Bu 277/4) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Die Bezeichnung 1,x-Dipol bezieht sich jeweils auf die Grenzstruktur einer Verbindung, in der die beiden Ladungen am weitesten voneinander entfernt sind; vgl. 1,3-Dipol.

[2] K. Burger, H. Schickaneder u. C. Zettl, Synthesis, im Druck.

[3] G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, und dort zitierte Literatur.