

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

Verb.	IR [cm ⁻¹] (KBr) [a]	(3)	IR [cm ⁻¹] (KBr) [g]	(4)	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] $\nu_{C\equiv N} = 2215$ cm⁻¹. [c] δ -Werte [ppm], in CDCl₃ rel. TMS int. [d] δ_{CH_3} , δ_{s-H} , δ_{OCH_3} . [e] $J_{5,6} = 13.4$ Hz. [f] $J_{5,6} = 13.8$ Hz. [g] $\nu_{C=O}$ (Ring), $\nu_{C=O}$, $\nu_{C\equiv N}$ (sehr schwach). [h] Von Aromatenignalen verdeckt. [i] $\nu_{C\equiv N} = 2255$ cm⁻¹. [j] $J_{5,6} = 4.6$ Hz. [k] $J_{5,6} = 4.1$ Hz. [l] $J_{5,6} = 4.0$ Hz.

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

Eingegangen am 4. November 1976 [Z 600]

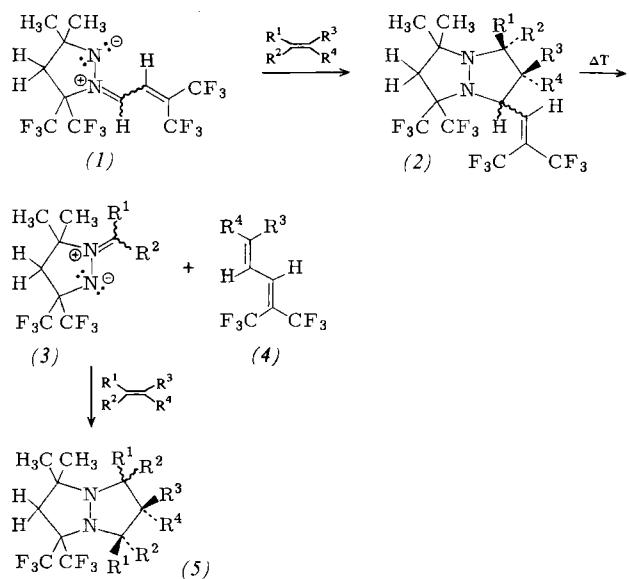
- [1] Reaktionen mit Azoverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: S. Sommer, Tetrahedron Lett., im Druck.
 [2] H. Staudinger: Die Ketene. F. Enke Verlag, Stuttgart 1912, S. 91.
 [3] a) C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1963, 674; b) R. C. Kerber, T. J. Ryan u. S. D. Hsu, J. Org. Chem. 39, 1215 (1974); c) S. Sommer, Angew. Chem. 88, 449 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 432 (1976).
 [4] Mit Ausnahme von (1d) und (1e) sind alle aufgeführten Azoolefine in der Literatur beschrieben. (1d) (Fp = 92–93°C, aus Methanol) und (1e) (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 [(1d): (1e) = 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.
 [5] Das Produktverhältnis wurde aus den Integralen der Methylsignale im ¹H-NMR-Spektrum der Rohlösung ermittelt.
 [6] Zusammenfassung: R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).
 [7] 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 Ethylenetetracarbonitril verläuft über (2) zum stabilen 1,3-Dipol (3a) und zum 4,4-Bis(trifluormethyl)buta-1,3-dien-1,1-dicarbonitril (4a). Die Reaktion von (1) mit Fumarsäuredinitril liefert neben zwei stereoisomeren [3+2]-Cycloaddukten [(2b'), (2b'')] und den Produkten der Cycloreversion [(3b), (4b)] ein aus (3b) und Fumarsäuredinitril hervorgehendes [3+2]-Cycloaddukt (5a), 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]
(2b')	CN	H	H	CN	35	121	2250 [a], 1675 [b]
(2b'')	H	CN	CN	H	9	127–129	2250 [a], 1680 [b]
(2c)	CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	41	76	1750–1730, 1675 [b]
(2d)	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	30	Öl	1760–1710, 1680 [c]
(3a)	CN	CN	—	—	81	133–135	2215, 2195, 1468 [b] 2240, 2220, 1655, 1610 [c]
(4a)	—	—	CN	CN			2220, 1650, 1595 [c]
(4b)	—	—	H	CN			2255 [a, b]
(5b)	CN	H	H	CN	30	131	1760–1730 [b]
(5c)	CO ₂ CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	17	92	1758, 1742 [b]
(5d)	CO ₂ CH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	20	105	

[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) \rightarrow (2) \rightarrow (3) ist eine Dipol-Metathese. Sie bietet einen allgemeinen Zugang zu verschiedenen substituierten Azomethiniminen (3) sowie eine neue 1,3-Butadiensynthese. Die Reaktion (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow (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 591a]

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 / Ethylenetracarbonitril: 670-54-2 /
Fumarsäuredinitril: 764-42-1 / Fumarsäuredimethylester: 624-49-7 /
Maleinsäuredimethylester: 624-48-6.

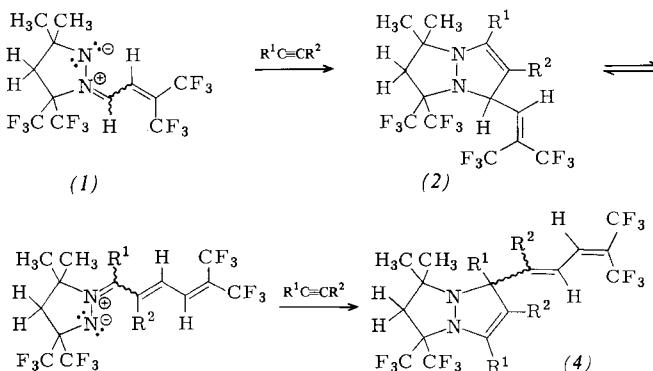
[1] Als 1,5-Dipole seien 1,3-Dipole mit interner Oktettstabilisierung definiert, die mit einem ungesättigten Substituenten konjugiert sind [H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970)].

[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); Propiolsäuredimethylester liefert dabei die Orientierungsisomere (2a) und (2b).



Die Cycloaddukte (2) besitzen die Fähigkeit zur elektrocyclischen Ringöffnung. Die Lage des Gleichgewichts (2) \rightleftharpoons (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 Acetylenedicarbonsäure-dimethylester liegt unter gleichen Bedingungen ausschließlich in der Form (2c) vor.

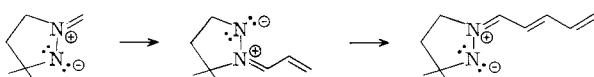
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2) bis (4). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

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.

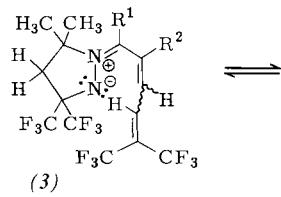
Der 1,7-Dipol (3a) reagiert mit Substanzen, die Dreifachbindungen enthalten, ebenfalls als Azomethinimin; das Hauptprodukt (4a) ist als 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]oct-2-en wieder zur elektrocyclischen Ringöffnung geeignet.

Durch Wiederholung der Reaktionsfolge aus [3+2]-Cycloaddition eines Acetylen 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) \rightleftharpoons (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 591b]

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 / Propiolsäuredimethylester: 922-67-8 /
Acetylenedicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5.

[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.

[*] 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.