

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.

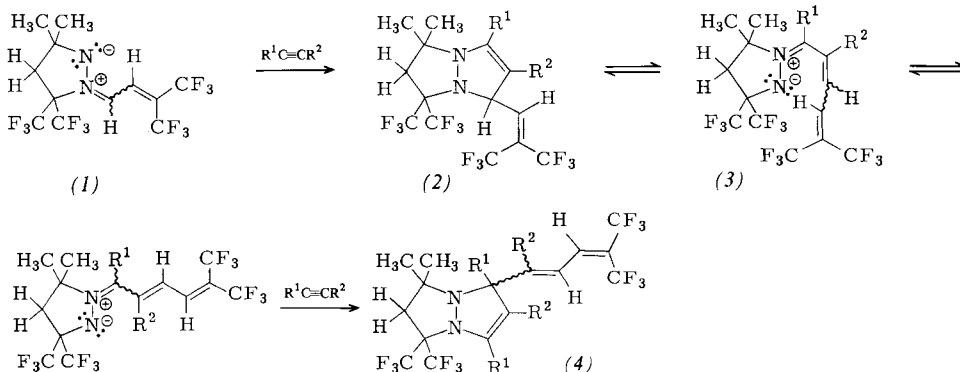
[1] Als 1,5-Dipole seien 1,3-Dipole mit interner Oktettstabilisierung definiert, die mit einem ungesättigten Substituenten konjugiert sind [H. Reimlinger, Chem. Ber. 103, 1900 (1970)].

[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.

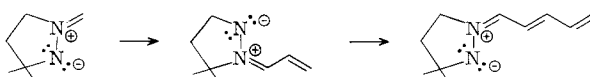
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (2) bis (4). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

	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.