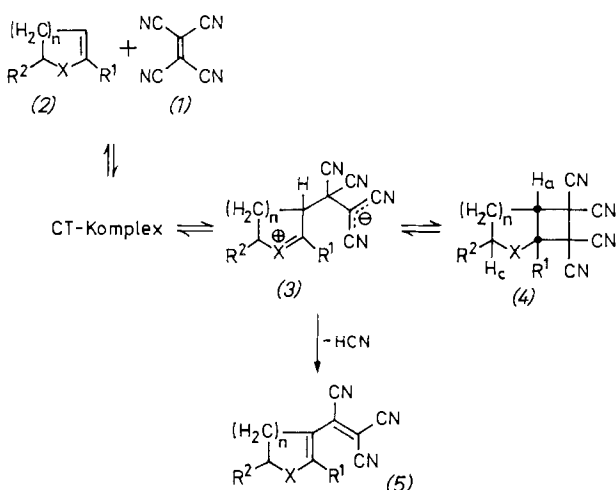


# Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen an cyclische Thioenolether<sup>[\*\*][1]</sup>

Von Siegfried Fries und Klaus Gollnick<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Über thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen (1) an acyclische Thioenolether ist mehrfach berichtet worden<sup>[2]</sup>. Wir fanden jetzt, daß die thermischen [2 + 2]-Cycloadditionen von (1) an die cyclischen Thioenolether (2a, b) (3,4-Dihydro-2H-thiopyrane) bzw. (2d-f) (2,3-Dihydrothiophene) über spontan gebildete, tiefblaue CT-Komplexe innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur bzw. bei etwa -20 °C unter Entfärbung zu den entsprechenden Tetracyanocyclobutan-Derivaten (4) führen, die im allgemeinen analysenrein in 85–95% Ausbeute auskristallisieren<sup>[3]</sup>.



	n	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	2	S	H	H
b	2	S	CH <sub>3</sub>	H
c	2	O	H	H
d	1	S	H	H
e	1	S	CH <sub>3</sub>	H
f	1	S	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
g	1	O	CH <sub>3</sub>	H

Die (2a) und (2e) entsprechenden Sauerstoff-Derivate (2c) und (2g) bilden mit (1) kürzerwellig absorbierende (rote) CT-Komplexe, welche bei -20 °C stabil, bei +20 °C innerhalb von 4 h bzw. ≈ 1 min zu den Tetracyanocyclobutanen (4c) bzw. (4g) cyclisieren. 3,4-Dihydro-2H-thiopyrane wie (2a) und 2,3-Dihydrothiophene wie (2e) reagieren demnach mit (1) deutlich rascher als ihre Sauerstoff-Analoga. Unter sonst gleichen Bedingungen nimmt die Geschwindigkeit der Cycloaddition (bestimmt als die Zeit, die bis zum Verschwinden der CT-Komplexe vergeht) von (1) an die cyclischen Thioenolether gemäß (2a) < (2b) < (2d) < (2f) ≤ (2e) zu. Demnach reagieren 2,3-Dihydrothiophene besser als 3,4-Dihydro-2H-thiopyrane, die methylsubstituierten Derivate (2b) und (2e) jeweils besser als ihre unsubstituierten Stammverbindungen (2a) bzw. (2d). Die relativ sperrige Isopropylgruppe in (2f) setzt die Cycloadditionsgeschwindigkeit nur unwesentlich herab. Steigende Lösungsmittelpolarität för-

dert die Cycloaddition; so verhalten sich die Reaktionsgeschwindigkeiten von (1) + (2a) in Tetrahydrofuran ( $E_T^{[4]} = 37.4$ ), Dichlormethan ( $E_T = 41.1$ ) und Acetonitril ( $E_T = 46.0$ ) etwa wie 1:2:10.

Zunehmende Lösungsmittelpolarität fördert aber nicht nur die Cycloaddition, sondern auch die Dissoziation der Cyclobutan-Derivate (4d, f, g) in die Edukte. Diese Cycloreversion ist an der charakteristischen Farbe der CT-Komplexe beim Auflösen in Dimethylsulfoxid oder Acetonitril zu erkennen. Außerdem wird Blausäure abgespalten; die entstehenden Verbindungen (5) wurden aber nicht gefaßt. HCN-Bildung ist auch bei der Umsetzung von (1) mit den 2,3-Dihydrothiophenen in Acetonitril bei Raumtemperatur zu beobachten, während die 3,4-Dihydro-2H-thiopyrane unter diesen Bedingungen nur zu den Cycloaddukten reagieren.

Unsere Ergebnisse lassen sich zwanglos nur mit der Annahme erklären, daß – wie bei der Reaktion von (1) mit Enolethern<sup>[5]</sup> – im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwitterionische Zwischenprodukte vom Typ (3) gebildet werden, die dann je nach der Solvenspolarität in Konkurrenzreaktionen zu den Cycloaddukten (4) reagieren oder HCN unter Bildung von (5) abspalten. Alkylsubstituenten R<sup>1</sup> (wie CH<sub>3</sub>) stabilisieren ein intermediäres Carbenium-Ion und senken so die Energie der zum Zwitterion führenden Übergangszustände. Daher wird die Umsetzung von (1) mit cyclischen Thioenolethern durch eine α-Methylgruppe beschleunigt und die Dissoziation der Cycloaddukte begünstigt. Die erhöhte Cyclisierungsgeschwindigkeit von Thioenolethern mit (1) sowie die verstärkte Cycloreversion ihrer Cycloaddukte verglichen mit den Reaktionen der entsprechenden Sauerstoff-Derivate beruht dann darauf, daß Sulfonium-Ionen (3), X = S, besser mesomeriestabilisiert sind als die entsprechenden Oxonium-Ionen (3), X = O. Da alle Schritte der Cycloadditionen reversibel sind, nehmen wir an, daß die Cycloaddukte (4) die thermodynamisch stabilere cis-Verknüpfung der Ringe aufweisen.

Eingegangen am 12. März 1980 [Z 574a]

[1] Aus der Dissertation S. Fries, Universität München 1977.

[2] a) J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick, J. Am. Chem. Soc. 84, 2210 (1962); b) T. Okuyama, M. Nakada, K. Toyoshima, T. Fueno, J. Org. Chem. 43, 4546 (1978); c) H. Graf, R. Huisgen, ibid. 44, 2594 (1979).

[3] <sup>1</sup>H-NMR [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO]: (4a): δ = 3.75 (m, H<sub>a</sub>), 4.90 (d, J<sub>ab</sub> = 9 Hz, R<sup>1</sup> = H<sub>b</sub>), 3.0 (m, 2H<sub>c</sub>, R<sup>2</sup> = H<sub>c</sub>); (4b): δ = 3.72 (m, H<sub>a</sub>), 3.0 (m, 2H<sub>c</sub>, R<sup>2</sup> = H<sub>c</sub>), 2.00 (s, 3H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>); (4d): δ = 4.50 (m, H<sub>a</sub>), 5.05 (d, J<sub>ab</sub> = 9 Hz, R<sup>1</sup> = H<sub>b</sub>), 3.25 (m, 2H<sub>c</sub>, R<sup>2</sup> = H<sub>c</sub>); (4f): δ = 3.80 (m, H<sub>a</sub>), 4.05 (m, H<sub>c</sub>), 2.00 (s, 3H, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>), 1.05 (d, J = 6 Hz, 6H, R<sup>2</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

[4] C. Reichardt: Solvent Effects in Organic Chemistry. Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 242ff.

[5] Zusammenfassung: R. Huisgen, Acc. Chem. Res. 10, 117 (1977).

## Thermische Cycloadditionen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an cyclische Enolether und Thioenolether<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Gollnick und Siegfried Fries<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Enolether und Thioenolether werden an Tetracyanethylen (TCNE) unter milden Bedingungen in hoher Ausbeute cycloaddiert<sup>[1]</sup>. Beim Versuch, Acetylendicarbonsäure-dimethylester (1), E = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, mit 3,4-Dihydro-2H-pyran, 2,3-Dihydrofuran oder 5-Methyl-2,3-dihydrofuran (2) umzusetzen, erwies sich nur der α-methylierte Enolether (2)

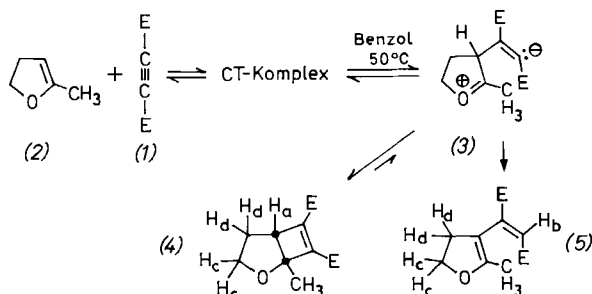
[\*] Prof. Dr. K. Gollnick, Dr. S. Fries  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Prof. Dr. K. Gollnick, Dr. S. Fries  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

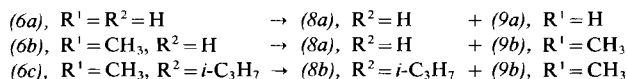
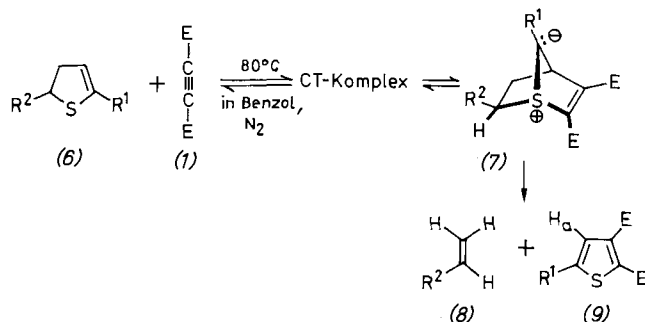
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

als reaktiv genug, um über einen schwach gelben CT-Komplex das [2+2]-Cycloaddukt (4)<sup>[2]</sup> sowie den 2-(2-Methyl-4,5-dihydro-3-furyl)fumarsäure-dimethylester (5)<sup>[3]</sup> zu ergeben.

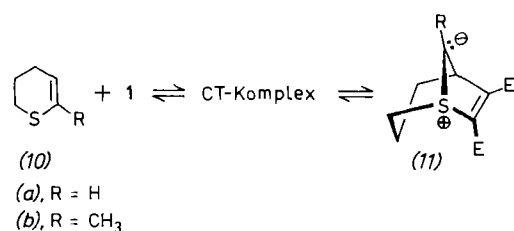


Die Bildung von (5) aus dem Cycloaddukt (4) ist ausgeschlossen, da (4) selbst in siedendem Toluol (110 °C) stabil ist. Wir nehmen an, daß sich wie bei den [2+2]-Cycloadditionen mit TCNE ein zwitterionisches Zwischenprodukt (3) aus dem CT-Komplex bildet, da sich nur so die Entstehung von (5) zwanglos durch Prototropie im Dipol erklären läßt. Dann beruht der bemerkenswerte reaktionsfördernde Einfluß einer  $\alpha$ -Methylgruppe, wie er auch bei der [2+2]Cycloaddition von (1) an 2-Alkoxy-3,4-dihydro-2H-pyran<sup>[4]</sup> und von TCNE an Enolether und Thioenolether<sup>[1]</sup> beobachtet wurde, auf einer Stabilisierung der Oxonium-Ionen vom Typ (3); durch Alkylsubstituenten werden die zum Zwitterion führenden, im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu überwindenden Übergangszustände abgesenkt.

Die Thioenolether (6a-c) sowie (10a, b) bilden in Benzol mit (1) gelbe CT-Komplexe. Während aber die 3,4-Dihydro-2H-thiopyrane (10a, b) aus siedendem Benzol unverändert zurückgewonnen werden, reagieren die 2,3-Dihydrothiophene mit (1) in siedendem Benzol innerhalb mehrerer Stunden zu Alkenen (8) und 2,3-Thiophendicarbonsäure-dimethylestern (9)<sup>[5]</sup>.



Von den drei 2,3-Dihydrothiophenen reagiert (6c) am raschesten. 3-Methyl-1-buten (8b) ist offenbar eine bessere Abgangsgruppe als Ethylen. Dies zeigte sich auch beim Versuch, (6a-c) in siedendem Xylol (140 °C) mit Propiolsäuremethylester umzusetzen, wobei nur mit (6c) Olefin-Eliminierung zu (8b) beobachtet wurde.



Die Ergebnisse lassen sich zwanglos interpretieren, wenn man eine [2+3]-Cycloaddition von (1) an die Thioenolether (6) zum bicyclischen Sulfonium-ylid (7) annimmt, welches anschließend im Sinne einer Retro-[2+3]-Cycloaddition unter Abspaltung des Alkens (8) zum 2,3-Thiophendicarbonsäureester (9) reagiert. Das Sulfonium-ylid (7) kann durch Überlappung des  $sp^3$ -Anion-Orbitals mit einem Schwefel-d-Orbital stabilisiert werden<sup>[9]</sup>; im Sauerstoff-Analogon von (7) ist die Bildung einer (p-d) $\pi$ -Bindung dagegen nicht möglich. Die Reaktion von (1) mit (2) bevorzugt daher anscheinend den energetisch günstigeren Weg über den 1,4-Dipol (3). Auch mit den 3,4-Dihydro-2H-thiopyranen (10a, b) sollte (1) über CT-Komplexe zu Sulfonium-yliden (11) reagieren, doch erweist sich dieser Weg als Sackgasse, da die Stabilisierung unter Retro-[2+3]-Cycloaddition zu (1) + (10) offenbar wesentlich effektiver ist als die Fragmentierung zu 2,3-Thiophendicarbonsäureester + Cyclopropan.

Eingegangen am 12. März 1980 [Z 574b]

- [1] S. Fries, K. Gollnick, Angew. Chem. 92, 848 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 10 (1980).
- [2] Nach Chromatographie an Silicagel ( $CH_2Cl_2$ ), 15% Ausb., kristallin, analysenrein.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.15$  (m,  $H_a$ ), 4.10 (m, 2  $H_d$ ), 1.60 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 3.79 und 3.81 (jeweils s, 3 H,  $OCH_3$ ).
- [3] Nach Chromatographie an Silicagel ( $CH_2Cl_2$ ), 20% Ausb., ölige Substanz, analysenrein.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.65$  (s,  $H_b$ ), 4.40 (t,  $J_{cd} = 9$  Hz, 2  $H_c$ ), 2.90 (t,  $J_{cd} = 9$  Hz, 2  $H_d$ ), 1.67 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 3.74 und 3.80 (jeweils s, 3 H,  $OCH_3$ ). (In Fumarsäure-diethylester treten die olefinischen Protonen bei  $\delta = 6.83$ , in Maleinsäure-diethylester bei 6.28 auf.)
- [4] S. S. Hall, A. J. Duggan, J. Org. Chem. 39, 3432 (1974).
- [5] (9a): 16% Ausb., analysenrein,  $F_p = 35^\circ C$  [6];  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.27$  (d,  $J_{ab} = 4.5$  Hz,  $H_a$ ), 7.46 (d,  $J_{ab} = 4.5$  Hz,  $R^1 = H_b$ ), 3.89 (s, 6 H, 2  $OCH_3$ ); (9b): 16% Ausb. [aus (6b)] oder 37% Ausb. [aus (6c)], analysenrein, nach Destillation bei 170 °C/15 Torr [7];  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 6.93$  (q,  $J = 1$  Hz,  $H_a$ ), 2.50 (q,  $J = 1$  Hz, 3 H,  $R^1 = CH_3$ ), 3.86 und 3.84 (jeweils s, 3 H,  $OCH_3$ ); Strukturermittlung siehe [8].
- [6] J. Sicé, J. Org. Chem. 19, 70 (1954).
- [7] R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. 77, 4069 (1955).
- [8] K. Gollnick, S. Fries, noch unveröffentlicht.
- [9] a) D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 639 (1969); b) B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr., Sulfur Ylides. Academic Press, New York 1975, S. 23.

## Thermische Additionen von Acetylendicarbonsäure-dimethylester an cyclische Thioenolether-1-oxide unter Ringerweiterung<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Gollnick und Siegfried Fries<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Thioenolether reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) zu [2+2]-Cycloaddukten<sup>[1a]</sup>, mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (1),  $E = CO_2CH_3$ , hingegen unter [2+3]-Cycloaddition zu instabilen Sulfonium-yliden<sup>[1b]</sup>.

Wie die cyclischen Thioenolether bilden auch ihre 1-Oxide mit TCNE farbige CT-Komplexe; [2+2]-Cycloadditionen treten jedoch nicht ein. Mit (1) und den 1-Oxiden von 2,3-Dihydrothiophen (2a) und 3,4-Dihydro-2H-thiopyran (2b) sowie dessen  $\alpha$ -Methyl-Derivat (2c) werden keine farbigen CT-Komplexe mehr beobachtet. Erhitzt man aber die Komponenten mehrere Stunden in Benzol auf 80 °C oder in Toluol auf 110 °C, so isoliert man in etwa 10% Ausbeute (Benzol) oder 35% Ausbeute (Toluol) (nach chromatographischer Reinigung) 6,7-Dihydrothiepin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester-1-oxid (5a), 3,4-Dihydro-2H-thiocin-7,8-dicarbonsäure-dimethylester-1-oxid (5b) bzw. dessen 6-Methyl-Derivat (5c)<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. Gollnick, Dr. S. Fries  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.