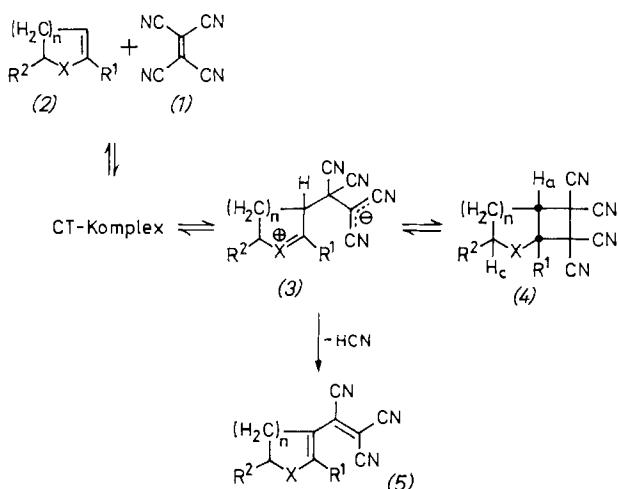


Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen an cyclische Thioenolether^{[**][1]}

Von Siegfried Fries und Klaus Gollnick^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Über thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen (1) an *acyclische* Thioenolether ist mehrfach berichtet worden^[2]. Wir fanden jetzt, daß die thermischen [2 + 2]-Cycloadditionen von (1) an die *cyclischen* Thioenolether (2a, b) (3,4-Dihydro-2*H*-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 Tetracycyclobutan-Derivaten (4) führen, die im allgemeinen analysenrein in 85–95% Ausbeute auskristallisieren^[3].



	n	X	R ¹	R ²
a	2	S	H	H
b	2	S	CH ₃	H
c	2	O	H	H
d	1	S	H	H
e	1	S	CH ₃	H
f	1	S	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
g	1	O	CH ₃	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 Tetracycyclobutanen (4c) bzw. (4g) cyclisieren. 3,4-Dihydro-2*H*-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-2*H*-thiopyrane, die methylsubstituierten Derivate (2b) und (2e) jeweils besser als ihre unsubstituierten Stammverbindungen (2a) bzw. (2d). Die relativ sperrige Isopropylgruppe in (2f) setzt die Cycloadditions geschwindigkeit 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-2*H*-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 Enolthern^[5] – 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 R¹ (wie CH₃) 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] ¹H-NMR [(CD₃)₂CO]: (4a): δ = 3.75 (m, H_a), 4.90 (d, $J_{ab} = 9$ Hz, R¹ = H_b), 3.0 (m, 2H_c, R² = H_c); (4b): δ = 3.72 (m, H_a), 3.0 (m, 2H_c, R¹ = H_c), 2.00 (s, 3H, R¹ = CH₃); (4d): δ = 4.50 (m, H_a), 5.05 (d, $J_{ab} = 9$ Hz, R¹ = H_b), 3.25 (m, 2H_c, R² = H_c); (4f): δ = 3.80 (m, H_a), 4.05 (m, H_c), 2.00 (s, 3H, R¹ = CH₃), 1.05 (d, $J = 6$ Hz, 6H, R² = CH(CH₃)₂).

[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 Acetyldicarbonsäure-dimethylester an cyclische Enolether und Thioenolether^[**]

Von Klaus Gollnick und Siegfried Fries^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Enolether und Thioenolether werden an Tetracyanethylen (TCNE) unter milden Bedingungen in hoher Ausbeute cycloaddiert^[1]. Beim Versuch, Acetyldicarbonsäure-dimethylester (1), E = CO₂CH₃, mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, 2,3-Dihydrofuran oder 5-Methyl-2,3-dihydrofuran (2) umzusetzen, erwies sich nur der α-methylierte Enolether (2)

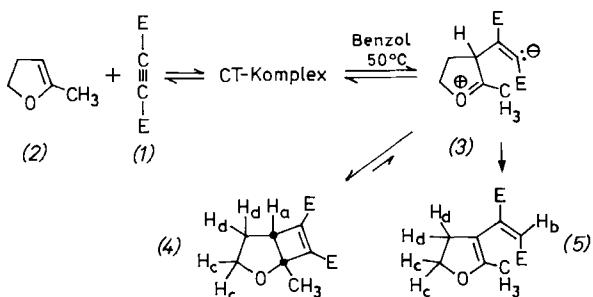
[*] Prof. Dr. K. Gollnick, Dr. S. Fries

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.

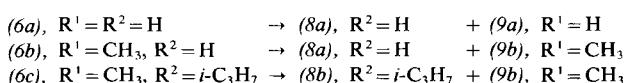
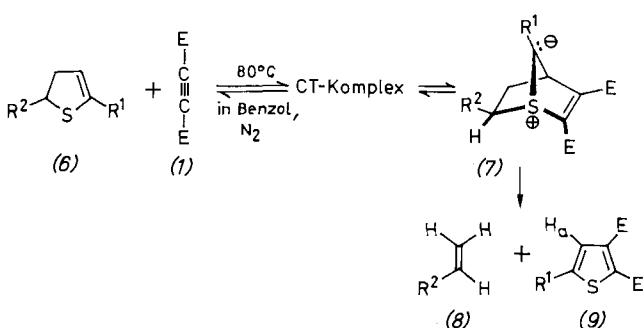
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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

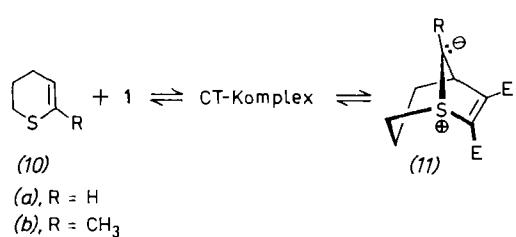


Die Bildung von (5) aus dem Cycloaddukt (4) ist ausgeschlossen, da (4) selbst in siedendem Toluol (110 °C) stabil ist. Wir nehmen an, daß sich wie bei den [2 + 2]-Cycloadditionen mit TCNE ein zwitterionisches Zwischenprodukt (3) aus dem CT-Komplex bildet, da sich nur so die Entstehung von (5) zwangsläufig durch Prototropie im Dipol erklären läßt. Dann beruht der bemerkenswerte reaktionsfördernde Einfluß einer α -Methylgruppe, wie er auch bei der [2 + 2]-Cycloaddition von (1) an 2-Alkoxy-3,4-dihydro-2H-pyrane^[4] und von TCNE an Enolether und Thienoether^[1] 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 Thienoether (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)^[5].



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



Die Ergebnisse lassen sich zwangsläufig interpretieren, wenn man eine [2 + 3]-Cycloaddition von (1) an die Thienoether (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 sp³-Anion-Orbitals mit einem Schwefel-d-Orbital stabilisiert werden^[9]; im Sauerstoff-Analogon von (7) ist die Bildung einer (p-d) π -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 574 b]

- [1] S. Fries, K. Gollnick, Angew. Chem. 92, 848 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 10 (1980).
- [2] Nach Chromatographie an Silicagel (CH₂Cl₂), 15% Ausb., kristallin, analysenrein. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.15 (m, H_a), 4.10 (m, 2H_c), 1.90 (m, 2H_d), 1.60 (s, 3H, CH₃), 3.79 und 3.81 (jeweils s, 3H, OCH₃).
- [3] Nach Chromatographie an Silicagel (CH₂Cl₂), 20% Ausb., ölige Substanz, analysenrein. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.65 (s, H_a), 4.40 (t, J_{cd} = 9 Hz, 2H_c), 2.90 (t, J_{cd} = 9 Hz, 2H_d), 1.67 (s, 3H, CH₃), 3.74 und 3.80 (jeweils s, 3H, OCH₃). (In Fumarsäure-diethylester treten die olefinischen Protonen bei δ = 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, Fp = 35 °C [6]; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.27 (d, J_{ab} = 4.5 Hz, H_a), 7.46 (d, J_{ab} = 4.5 Hz, R' = H_b), 3.89 (s, 6H, 2OCH₃); (9b): 16% Ausb. [aus (6b)] oder 37% Ausb. [aus (6c)], analysenrein, nach Destillation bei 170 °C/15 Torr [7]; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.93 (q, J = 1 Hz, H_a), 2.50 (q, J = 1 Hz, 3H, R' = CH₃), 3.86 und 3.84 (jeweils s, 3H, OCH₃); Strukturermittlung siehe [8].
- [6] J. Sieć, 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 Acetyldicarbonsäure-dimethylester an cyclische Thienoether-1-oxide unter Ringerweiterung^[**]

Von Klaus Gollnick und Siegfried Fries^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Thienoether reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) zu [2 + 2]-Cycloaddukten^[1a], mit Acetyldicarbonsäure-dimethylester (1), E = CO₂CH₃, hingegen unter [2 + 3]-Cycloaddition zu instabilen Sulfonium-ylidenen^[1b].

Wie die cyclischen Thienoether 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 α -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-Dihydrothiopen-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)^[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.