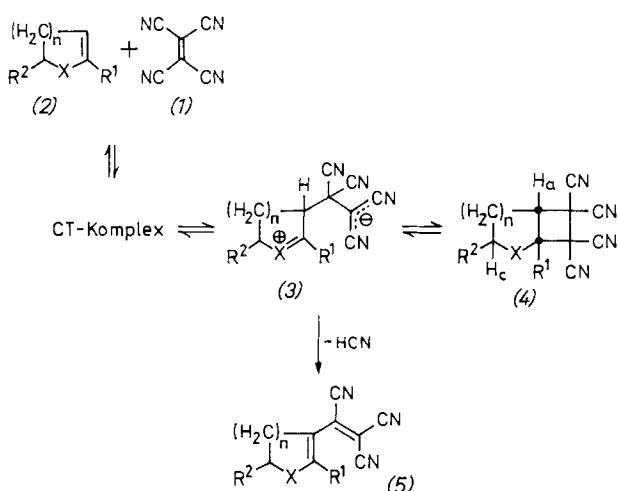


Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen von Tetracyanethylen an cyclische Thioenolether^{[**][1]}

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 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-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 Enolethern^[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.

848