

ZUR KINETIK DER CYCLOADDITIONEN DES DIPHENYLKETENS

Rolf Huisgen, Leander A. Feiler und Peter Otto

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 22 July 1968; received in UK for publication 29 July 1968)

Der Mechanismus der von H. Staudinger entdeckten Cycloadditionen der Ketene, die dem Schema 2+2 folgen, wurde bisher kaum bearbeitet. Wir haben die Struktur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante, den sterischen Ablauf und das Orientierungsverhalten untersucht.

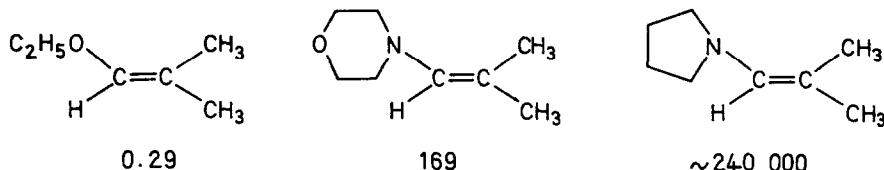
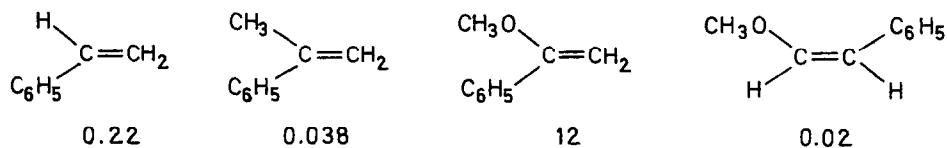
A. Strukturelle Variation des Alkens



Die Bildung der Cyclobutanone aus Diphenylketen und den im folgenden angeführten Alkenen vollzog sich mit hoher Ausbeute und eindeutiger Orientierung; über die Strukturbeweise (1,2) wird an anderer Stelle berichtet.

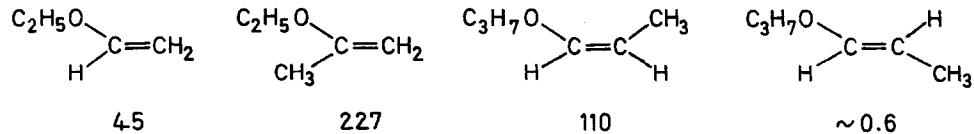
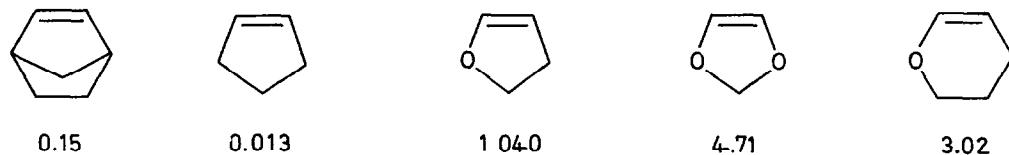
Die photometrische Bestimmung (418 m μ) des Diphenylketens erlaubte die zeitliche Verfolgung der Reaktion mit überschüssigem Alken, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen wurde. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung waren der Konzentration des Ketenophils streng proportional, was die 2. Ordnung beweist. Eine Korrektur für den Blindverbrauch des Ketens war nur bei trügen Ketenophilen erforderlich. Im folgenden werden Werte für $10^4 k_2$ (1/Mol·Sec) in Benzonitril bei 40° angeführt; die Schreibweise der Alkene entspricht obigem Schema und zeigt die Orientierung.

Phenyl aktiviert, wenn es in 3-Stellung des Cyclobutanons auftritt. Die Alkoxygruppe beschleunigt viel stärker und wird noch von der Aminfunktion übertroffen, wie die folgenden Isobuten-Derivate lehren.



Das winkelgespannte Norbornen ist nur 10mal rascher als Cyclopenten.

Der Übergang vom letzteren zum 2,3-Dihydrofuran ist mit 10^5 -facher Steigerung des k_2 -Werts verbunden; die zweite O-Funktion im 1,3-Dioxol hemmt bereits. 2,3-Dihydropyran ist dem 2,3-Dihydrofuran um den Faktor 340 unterlegen.



Die Methylverbindungen zeigen das Zusammenspiel des fördernden elektro-nischen und verlangsamenden sterischen Einflusses. Elektronenanziehende Substi-tuenten desaktivieren so stark, daß mit α,β -ungesättigten Carbonestern keine Diphenyliketen-Addukte erhältlich waren.

B. Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstante

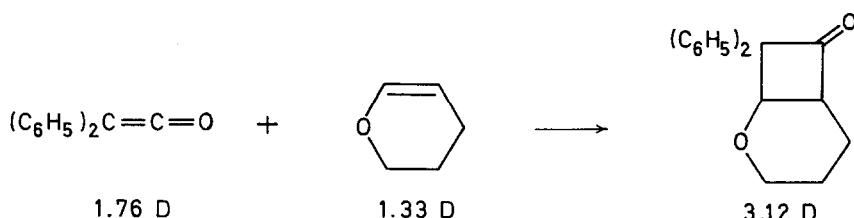
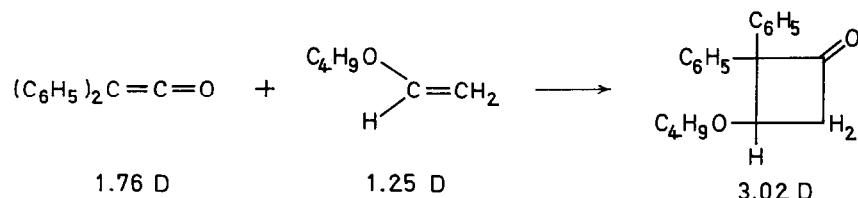
Die geschilderte photometrische Methode erlaubte die Messung der Sol-vensabhängigkeit der Cycloaddition des Diphenyliketens an n-Butyl-vinyläther.

Brady und O'Neal (3) konstatierten jüngst eine nahezu fehlende Lösungsmittelabhängigkeit für Diphenylketen + 2,3-Dihydronpyran in 4 Solventien. Die Unvereinbarkeit mit unseren kinetischen Daten veranlaßte uns, auch das 2,3-Dihydronpyran einzubeziehen. Die photometrisch und durch gaschromatographische Restbestimmung (3,4) erhaltenen k_2 -Werte stimmten überein, wichen aber von den Angaben der amerikan. Autoren ab.

Die Theorie der Solvensabhängigkeit der Reaktionen zweier Dipolmoleküle (5) läßt den Lösungsmitteleinfluß null erwarten, wenn, für unseren Fall formuliert, gilt:

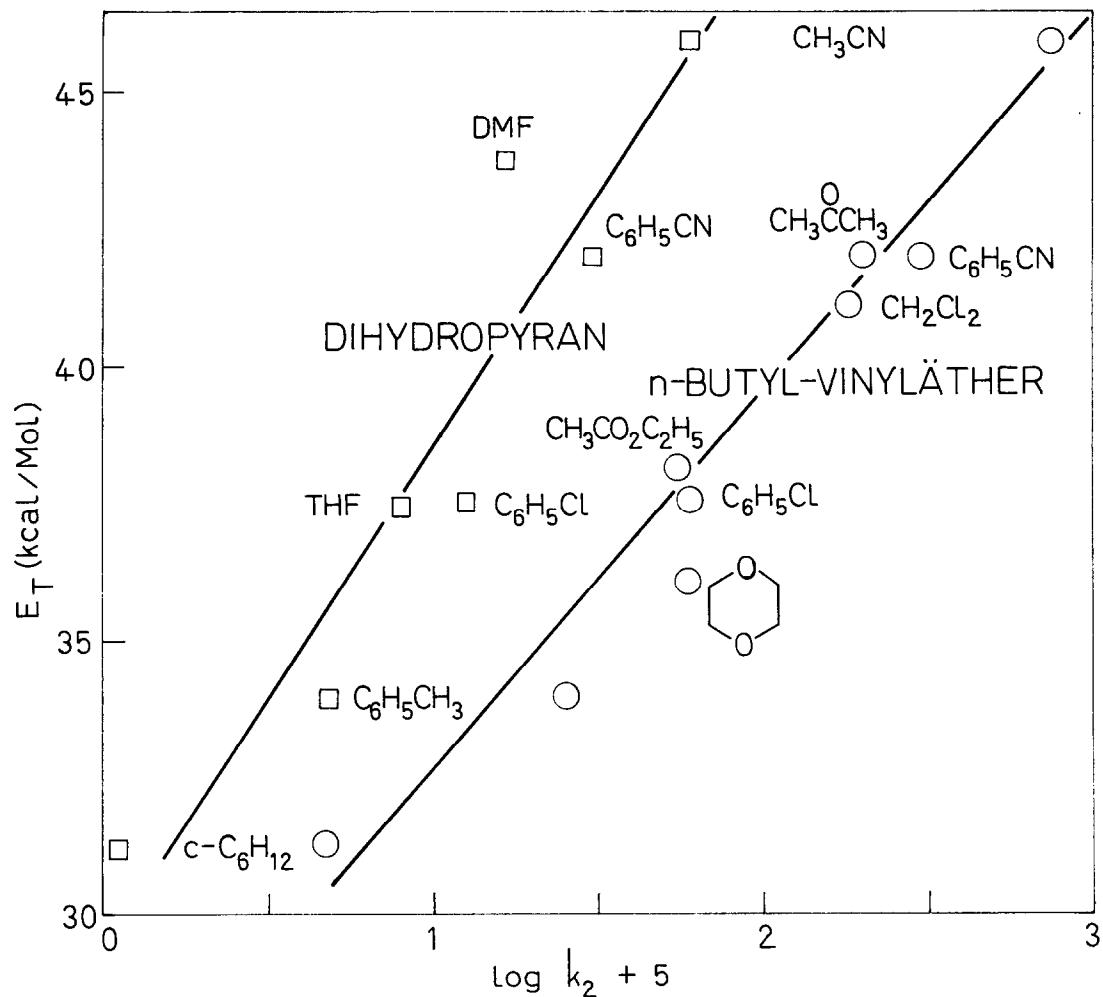
$$\left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_{\text{Keten}} + \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_{\text{Ketenophil}} = \left(\frac{\mu^2}{r^3} \right)_{\text{Übergangszustand}}$$

Vereinfachend setzt man für die Kuben der Wirkungsradien r die Molekulargewichte ein. Die Dipolmomente wurden in Benzol bei 25° gemessen (6).



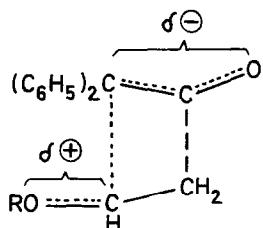
Eine Lösungsmittelabhängigkeit der Additionskonstanten sollte fehlen, wenn die Dipolmomente der Übergangszustände 3.05 bzw. 3.28 D betragen, was übrigens den elektrischen Momenten der Addukte nahekommt. Wir beobachteten eine Zunahme des k_2 -Wertes mit steigender Solvenspolarität, und zwar um die Faktoren 160 und 50 für obige Systeme beim Übergang von Cyclohexan zu Acetonitril. Fig. 1 zeigt die leidlich lineare Beziehung der Geschwindigkeitsdaten mit dem empirischen Solvensparameter E_T (7).

FIG. 1. Korrelation des Polaritätsparameters E_T mit $\log k_2$ (1/Mol·Sec) der Cycloadditionen des Diphenylketens mit n-Butyl-vinyläther bei 31.4° und mit 2,3-Dihydropyran bei 40.2° .



Der Übergangszustand muß somit über eine höhere Ladungstrennung verfügen, als es den oben berechneten Werten (und denen der Cycloaddukte) entspricht. Jedoch ist der Lösungsmitteleinfluß bescheiden, wenn man mit demjenigen der Cycloaddition des Tetracyanäthylens an 4-Methoxystyrol vergleicht; Wiley (8) fand k_2 (Acetonitril) 63 000mal größer als k_2 (Cyclohexan). Nimmt man für die

letztere Reaktion eine zwitterionische Zwischenstufe an, dann sind die Daten für Diphenylketen mit dem Übergangszustand einer Mehrzentren-Cycloaddition vereinbar, bei der infolge prozentual ungleicher Schließung der beiden neuen Bindungen Partialladungen auftreten. Die Stabilisierung solcher Partialladungen ist auch für die Orientierung der Alkene bei der Cycloaddition und für die elektronische Aktivierung durch CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{RO} < \text{R}_2\text{N}$ verantwortlich.



Aus der Temperaturabhängigkeit der Additionskonstante des Systems Diphenylketen + n-Butyl-vinyläther in Benzonitril ergaben sich die Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = +9.3 \text{ kcal/Mol}; \Delta S^\ddagger = -40 \text{ Clausius}$$

Die große negative Aktivierungsentropie ist für eine Mehrzentren-Cycloaddition notwendig, wenngleich nicht hinreichend. Werte ähnlicher Größenordnung wurden für 1,3-Dipolare Cycloadditionen und Diels-Alder-Reaktionen gefunden.

Die scheinbare Verletzung der Regeln von Hoffmann und Woodward (9), die in einer thermischen Mehrzentren-Addition 2+2 vorliegt, verschwindet möglicherweise in deren modifizierter Form (10).

LITERATUR

1. Aus der Dissertation L.A. Feiler, Univ. München 1967.
2. Aus der Diplomarbeit P. Otto, Univ. München 1967.
3. W.T. Brady und H.R. O'Neal, J. Org. Chem. 32, 612 (1967).
4. Bei den Versuchen der amerikan. Autoren stellte das Solvens nur $\approx 40\%$ des Systems; wir arbeiteten in 10- bis 15-proz. Lösung.
5. J.G. Kirkwood, J. Chem. Physics 2, 351 (1934); S. Glasstone, K.J. Laidler und H. Eyring, The Theory of Rate Processes, S. 422, McGraw-Hill, New York (1941).

6. Herrn H. Huber und Fräulein H. Görling, München, sei für die dielektrischen und Dichte-Messungen gedankt.
7. K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963).
8. D.W. Wiley, Central Research Department, Du Pont de Nemours, Wilmington (USA), Privatmitteilung.
9. R. Hoffmann und R.B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 87, 2046 (1965).
10. Wir danken Prof. R.B. Woodward, Harvard University, für eine Privatmitteilung.