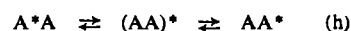


Daß die Photodimerisierungen von Naphthacen, Pentacen^[130] oder 2-Alkoxy-naphthalinen^[131, 132] über Excimere verlaufen, ist sehr wahrscheinlich. Von der (unsensibilisierten) Photodimerisierung von Acenaphthylen^[133] weiß man, daß sie nach zwei verschiedenen Mechanismen abläuft, von denen der eine zum *syn*-, der andere zum *anti*-Dimeren führt. Ein für die Bildung des *syn*-Dimeren formulierter Mechanismus geht über das Excimere^[134].

Die Photodimerisierung von Thymin ist für die Biologie und besonders für die Genetik interessant, da sie an der Inaktivierung von Desoxyribonucleinsäure durch UV-Bestrahlung beteiligt ist. Auch hier ist die Teilnahme von Excimeren angenommen worden^[135, 136].

Ein wichtiger photophysikalischer Prozeß ist der intermolekulare Übergang von Elektronenanregungsenergie. Er spielt z. B. eine wesentliche Rolle bei der Funktion der heute viel benutzten flüssigen Szintillatoren. Diese bestehen aus einem aromatischen Lösungsmittel, meist Toluol, und einer darin gelösten langwellig fluoreszierenden Substanz wie 2,5-Diphenyloxazol (PPO). Ihre Wirkung beruht darauf, daß die zunächst im Lösungsmittel erzeugte Anregung auf die gelöste Substanz übertragen wird. Dies könnte als strahlungs-

loser Prozeß zwischen den Molekülen geschehen^[137]. Da aber in Toluol und anderen üblichen Lösungsmitteln reversibel und rasch Excimere entstehen^[138, 139], sind auch Prozesse wie



zu berücksichtigen^[140, 141], die offensichtlich dem Grotthusschen Protonenübertragungsprozeß analog sind.

Für die Suche nach neuen Szintillatorsystemen kann dieser Gesichtspunkt eine Rolle spielen^[142]. Auch in Kristallen unter hohem Druck scheinen Excimere am Übergang elektronischer Anregung von Wirts- zu Gastmolekülen beteiligt zu sein^[143].

Der Teil der im Vorherstehenden referierten Arbeiten, der am Institut des Verfassers durchgeführt worden ist, wurde durch Spenden des Fonds der Chemischen Industrie und durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft großzügig unterstützt. Beiden sei dafür gedankt.

Eingegangen am 16. Januar 1969 [A 698]

[130] J. B. Birks, J. H. Appleyard u. Rosalin Pope, Photochem. and Photobiol. 2, 493 (1963); R. B. Aust, W. H. Bentley u. H. G. Drickamer, J. chem. Physics 41, 1856 (1964).

[131] M. Sterns u. B. K. Selinger, Austral. J. Chem. 21, 2131 (1968).

[132] P. Wilairat u. B. Selinger, Austral. J. Chem. 21, 733 (1968).

[133] R. Livingston u. Kei Sin Wei, J. phys. Chem. 71, 541, 548 (1967).

[134] J. M. Hartmann, W. Hartmann u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 100, 3146 (1967).

[135] J. Eisinger u. A. A. Lamola, Biochem. biophys. Res. Commun. 28, 558 (1967).

[136] A. A. Lamola u. J. Eisinger, Proc. nat. Acad. Sci. USA 59, 46 (1968); A. A. Lamola, Photochem. and Photobiol. 7, 619 (1968).

[137] R. Voltz, G. Laustriat u. A. Coche, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 1473 (1963).

[138] P. K. Ludwig u. C. D. Amata, J. chem. Physics 49, 326, 333 (1968).

[139] J. Yguerabide, J. chem. Physics 49, 1026 (1968).

[140] C. L. Braga, M. D. Lumb u. J. B. Birks, Trans. Faraday Soc. 62, 1830 (1966).

[141] J. B. Birks u. J. C. Conte, Proc. Roy. Soc. (London) A 303, 85 (1968).

[142] J. G. Carter u. L. G. Christophorou, J. chem. Physics 46, 1883 (1967).

[143] P. F. Jones u. M. Nicol, J. chem. Physics 48, 5457 (1968).

Die Chemie der Enoläther

Von F. Effenberger[*]

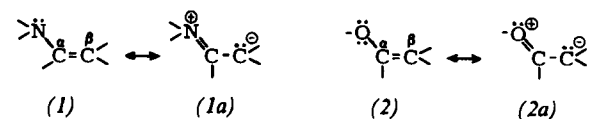
Herrn Professor H. Brederick zum 65. Geburtstag gewidmet

Enoläther (Vinyläther) stehen in ihrem Reaktionsverhalten zwischen Olefinen und Enaminen. In diesem Aufsatz wird eine Übersicht über die Reaktionen gegeben, die zu einer Bindungsknüpfung am β -C-Atom der Enoläther führen; unberücksichtigt bleiben dabei Polymerisationen und Additionen acider H-X-Verbindungen.

1. Einleitung

Enamine (1) haben in den letzten 15 Jahren große Bedeutung in der präparativen organischen Chemie erlangt^[1]. Ihre Reaktivität gegenüber elektrophilen Agentien beruht auf der erhöhten Elektronendichte am β -C-Atom.

In den Enoläthern (2)^[2], ebenfalls reaktiven Derivaten von Ketonen und Aldehyden, ist die Elektronendichte am β -C-Atom zwar auch erhöht, jedoch weniger



stark als bei den Enaminen. Die Ammoniumstruktur (1a) ist energetisch günstiger als die Oxoniumstruktur (2a), so daß (1a) im Mesomeriegleichgewicht $(1) \leftrightarrow (1a)$ stärker beteiligt ist als (2a) in $(2) \leftrightarrow (2a)$.

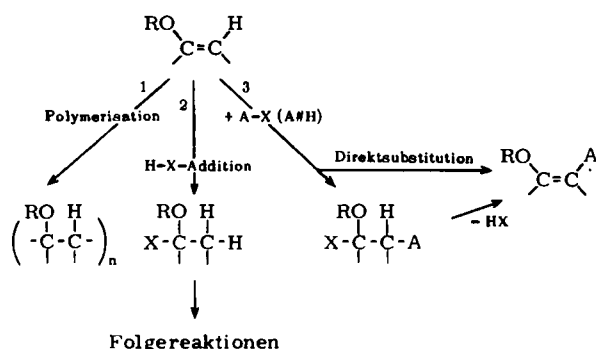
[*] Doz. Dr. F. Effenberger
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[1] J. Szmuszkowicz, Advances org. Chem. 4, 1 (1963); J. A. West, J. chem. Educat. 40, 194 (1963); A. Hochrainer, Österr. Chemiker-Ztg. 66, 355 (1965); H. De Pooter, Meded. vlaamse chem. Veren. 4, 100 (1966); G. Laban u. R. Mayer, Z. Chem. 8, 165 (1968).

[2] L. Knorr u. H. Hörlein, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1409 (1906).

In ihren chemischen Eigenschaften sind Enoläther zwischen Olefinen und Enaminen einzustufen. Schon Wislicenus, der erstmals Äthylvinyläther dargestellt hat, berichtete über die Halogenierung, Verseifung und Polymerisation dieses einfachen Enoläthers^[3]; von einer Chemie der Enoläther kann jedoch erst seit der Entwicklung ergiebiger Synthesen gesprochen werden^[4]. Enoläther zeigen drei grundlegende Reaktionsmöglichkeiten:

1. Kationische Polymerisation in Gegenwart von Lewis-Säuren.
2. Reaktionen mit H-X-Verbindungen, wobei die dem Enoläther zugrundeliegende Carbonylverbindung oder deren Derivate entstehen. Beispiele dafür sind die Hydrolyse von Enoläthern zu Carbonylverbindungen oder die Addition von Alkoholen an Enoläther zu Acetalen.
3. Reaktionen mit Verbindungen A-X, bei denen es zu einer Bindung zwischen A und dem β -C-Atom des Enoläthers kommt, wobei Additions- und Substitutionsprodukte entstehen können. In der vorliegenden Zusammenfassung soll hauptsächlich auf Reaktionen dieser Art eingegangen werden.



Die für das Reaktionsverhalten der Enoläther entscheidende mesomere Wechselwirkung eines freien p-Elektronenpaares am Sauerstoff mit der CC-Doppelbindung wurde verschiedentlich berechnet^[5]. Ein experimentelles Maß für die mesomere Wechselwirkung liefert das ¹H-NMR-Spektrum. Aus der chemischen Verschiebung der β -H-Atome und den Kopplungskonstanten können weitgehende Schlüsse auf sterische Anordnung und Mesomeriemöglichkeiten gezogen werden^[6].

2. Reaktionen am β -C-Atom der Enoläther mit Heteroatomen

2.1. Halogenierung^[7]

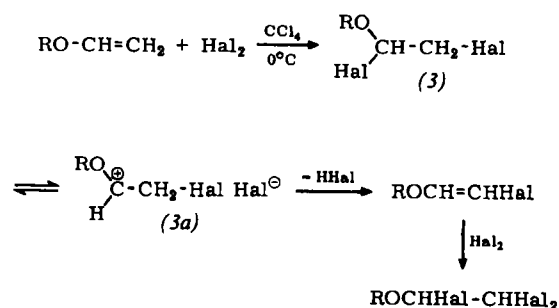
Die Addition von Chlor und Brom an Vinyläther wurde hauptsächlich von Shostakovskii et al. untersucht^[8-10]. Mit niedermolekularen Alkylvinyläthern ist die Reaktion so heftig, daß gekühlt werden muß.

[3] J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 192, 106 (1878).

[4] Zusammenfassungen über Synthesen und Reaktionen von Vinyläthern: W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. 601, 81 (1956); M. F. Shostakovskii, Chemie (Prague) 10, 273 (1958); Chem. Abstr. 54, 1250e (1960); T. Mukaiyama, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 19, 29 (1961); Chem. Abstr. 55, 7267f (1961); M. Mori, Yukagaku (J. Japan Oil Chemist's Soc.) 14, 595 (1965); Chem. Abstr. 64, 1945c (1966).

Man arbeitet im allgemeinen bei ca. 0 °C in CCl₄ oder CHCl₃. Die Bromierung gelingt ohne Katalysator^[10], während bei der Chlorierung Peroxide zugesetzt werden, die eine Polymerisation verhindern^[11].

Als Nebenprodukte der 1,2-Dihalogenäther (3) entstehen häufig über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus 1,2,2-Trihalogenäther^[7, 12]. Diese E1-Eliminierung ist durch die mesomeriestabilisierte



ionische Zwischenverbindung (3a)^[9, 12, 13] so begünstigt, daß sie schon unter sehr milden Bedingungen abläuft.

Eine Jodierung der Enoläther mit elementarem Jod gelingt nicht; man erhält Polymere^[3, 14]. Unter den Bedingungen der Jodoformreaktion setzen sich Alkylvinyläther zu Jodoform und Kaliumformiat um; 1,2-Dijodäther und Jodacetaldehyd werden dabei als Zwischenprodukte angenommen^[15].

Anstatt mit Brom wurden Enoläther auch mit N-Bromamiden umgesetzt^[16, 17]. Beispielsweise reagiert 2,3-Dihydropyran mit N-Bromphthalimid überwiegend nach einem polaren Mechanismus^[18]. Die polare Zwischenstufe (4) kann durch Zugabe von Alkohol unter Bildung von (5) und Phthalimid abgefangen werden. (6) reagiert unter diesen Bedingungen mit Alkohol nicht zu (5). (7) entsteht entweder aus (4) oder (9). (8) und (9) sollen sich über Radikale bilden.

[5] A. Julg u. M. Bonnet, Theoret. chim. Acta 1, 1 (1962); Y. L. Frolov, Izvest. vysšich učebnykh Zavedenij (Tomsk), Fiz. 8, 177 (1965); Chem. Abstr. 63, 10843f (1965).

[6] R. T. Hobgood Jr., G. S. Reddy u. J. H. Goldstein, J. physic. Chem. 67, 110 (1963); K. Hatada, M. Takeshita u. H. Yuki, Tetrahedron Letters 1968, 4621, dort weitere Lit.

[7] L. Summers, Chem. Reviews 55, 301 (1955).

[8] A. E. Favorskii u. M. F. Shostakovskii, Ž. obšč. Chim. 13, 1 (1943); Chem. Abstr. 38, 3305 (1944).

[9] M. F. Shostakovskii, Ž. obšč. Chim. 14, 102 (1944); Chem. Abstr. 39, 9059 (1945).

[10] A. E. Favorskii u. M. N. Shchukina, Ž. obšč. Chim. 15, 385 (1945); Chem. Abstr. 40, 43476 (1946).

[11] M. F. Shostakovskii, Yu. B. Kagan u. F. P. Sidel'kovskaya, Ž. obšč. Chim. 17, 957 (1947); Chem. Abstr. 42, 4520a (1948).

[12] A. V. Kalabina, L. S. Myasnikova, E. F. Kolmakova, I. R. Shestakova u. M. P. Pavlova, Chem. Abstr. 61, 1783f (1964).

[13] A. V. Kalabina, E. F. Grechkin, T. I. Bychkova, A. Kh. Filippova, N. A. Tyukavkina u. L. T. Ermakova, Chem. Abstr. 62, 6418g (1965).

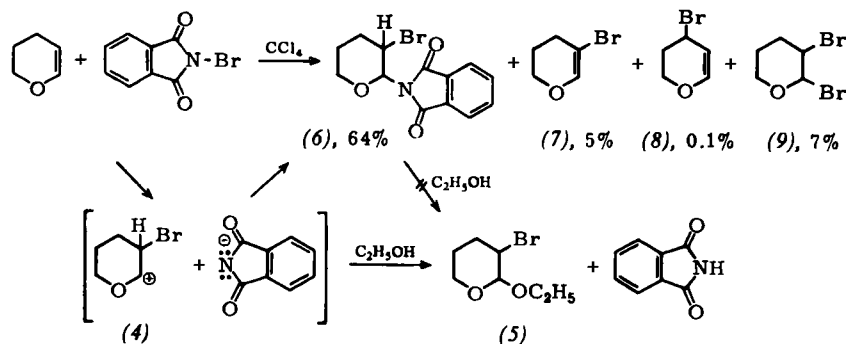
[14] C. E. Schildknecht, A. O. Zoss u. C. McKinley, Ind. Engng. Chem. 39, 180 (1947).

[15] M. F. Shostakovskii, F. P. Sidel'kovskaya u. M. G. Zelenskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1956, 615; Chem. Abstr. 50, 16568e (1956).

[16] R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 1968 (1953).

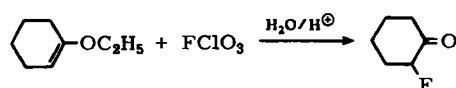
[17] J. C. Traynard u. G. Pfeiffer, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 258, 3735 (1964).

[18] J. R. Shelton u. T. Kasuga, J. org. Chemistry 28, 2841 (1963).



Auch für die Chlorierung der Vinyläther mit Chlor in Alkohol wird eine (4) entsprechende polare Zwischenstufe angenommen [19].

Die Fluorierung von Enoläthern, die besonders zur Einführung von Fluor in Steroide von Bedeutung ist, gelingt mit Perchlorylfluorid in sehr guten Ausbeuten unter milden Bedingungen (in Pyridin bei 0 °C) [20].

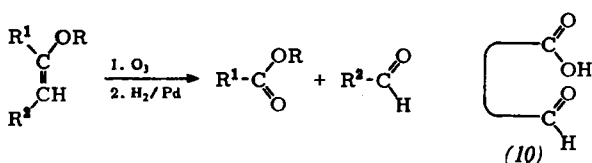


Chlorcyan wird in 9-proz. Ausbeute in Gegenwart von Radikalbildnern an Äthylvinyläther zu 2-Äthoxy-3-chlorpropionitril addiert, wofür ein Radikalmechanismus mit kurzer Kette angenommen wird [21].

2.2. Oxidation

Enoläther sind gegenüber Luftsauerstoff relativ stabil [22]; sie werden erst von stärkeren Oxidationsmitteln wie Ozon, Perbenzoesäure oder höherwertigen Schwermetallsalzen oxidiert.

Die Ozonisierung von Enoläthern, die wie die Ozonisierung von Olefinen zu einer Spaltung der Doppelbindung führt, ist analytisch interessant [23, 24], jedoch



auch präparativ für die Darstellung der schwer zugänglichen ω -Formylcarbonsäuren (10) von Bedeutung, wenn man von cyclischen Enoläthern ausgeht [25]. Bei konkurrierender Ozonisierung von Enoläthern und Olefinen wird die polarisierte Doppelbindung der Enoläther schneller gespalten [24].

[19] K. Weissmehl u. M. Lederer, Chem. Ber. 96, 77 (1963).

[20] S. Nakanishi, K. Morita u. E. V. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 81, 5259 (1959).

[21] E. I. Vasil'eva, B. I. Keda u. R. K. Freidlina, Doklady Akad. Nauk SSSR 154, 129 (1964); Chem. Abstr. 60, 9112f (1964).

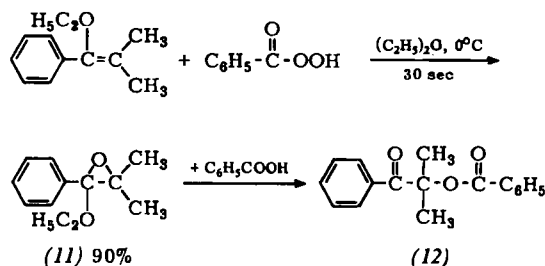
[22] W. Forster, J. Amer. chem. Soc. 31, 596 (1909).

[23] J. Scheiber u. P. Herold, Liebigs Ann. Chem. 405, 295 (1914).

[24] H. P. Crocker u. R. H. Hall, J. chem. Soc. (London) 1955, 2052.

[25] U. Schmidt u. P. Grafen, Liebigs Ann. Chem. 656, 97 (1962).

Bei der Umsetzung von Enoläthern mit Perbenzoesäure wurden Epoxyäther als stabile Reaktionsprodukte formuliert [26, 27], was sich später als falsch herausstellte [28, 29]. Epoxyäther (11) lassen sich nur dann isolieren, wenn günstige strukturelle Voraussetzungen gegeben sind und man sehr rasch bei tiefer Temperatur arbeitet, da sonst die entstehende Benzoesäure mit (11) zu (12) weiterreagiert [28]. So



gelingt es nicht, den Epoxyäther ausgehend von 1-Äthoxy-1-cyclohexen zu isolieren, während das Epoxid der entsprechenden Acetoxyverbindung in mäßigen Ausbeuten erhalten werden kann [30].

Die Oxidation der Enoläther mit Bleitetraacetat, anderen Blei(IV)-carboxylaten [35], Thallium(III)-acetat oder Benzoylperoxid führt zur Addition von zwei Acetoxygruppen an die CC-Doppelbindung [31–34].

Die Benzoylperoxid-Addition dürfte radikalisch ablaufen [33]; für die Reaktion mit Blei(IV)-acetat ist eine polare Addition von $\text{Pb}(\text{OAc})_3^+ + \text{AcO}^-$ jedoch wahrscheinlicher [36] als die Radikalreaktion [37].

[26] M. Bergmann u. A. Miekeley, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2150 (1921).

[27] M. Mousseron u. R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France 1950, 698.

[28] M. Bergmann u. A. Miekeley, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2297 (1929).

[29] C. L. Stevens u. J. Tazuma, J. Amer. chem. Soc. 76, 715 (1954).

[30] A. L. Draper, W. J. Heilman, W. E. Schaefer, H. J. Shine u. J. N. Smoolery, J. org. Chemistry 27, 2727 (1962).

[31] H. O. L. Fischer, E. Bär u. L. Feldmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1732 (1930).

[32] B. Helferich u. N. M. Bigelow, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 200, 263 (1931).

[33] M. F. Shostakovskii, N. A. Gershtein u. V. A. Neterman, Doklady Akad. Nauk SSSR 103, 265 (1955); Chem. Abstr. 50, 5571d (1956).

[34] S. Uemura, R. Kito u. K. Ichikawa, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi) 87, 986 (1966); Chem. Abstr. 65, 19962f (1966).

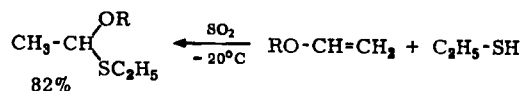
[35] Y. Yukawa u. M. Sakai, Bull. chem. Soc. Japan 36, 761 (1963); Chem. Abstr. 59, 8645g (1963).

[36] R. Criegee, P. Dimroth, K. Noll, R. Simon u. C. Weis, Chem. Ber. 90, 1070 (1957).

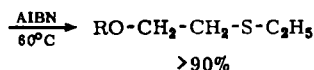
[37] C. D. Hurd u. O. E. Edwards, J. org. Chemistry 19, 1319 (1954).

2.3. Reaktionen mit Schwefelverbindungen

Während sich Wasser und Alkohole an Enoläther der Markownikow-Regel folgend zu Aldehydderivaten addieren, ergeben S-H-Verbindungen daneben auch die Anti-Markownikow-Additionsprodukte [38-43]. Die Richtung der Addition hängt ausschließlich von den Reaktionsbedingungen ab [40,42]. Bei tiefer Tempe-



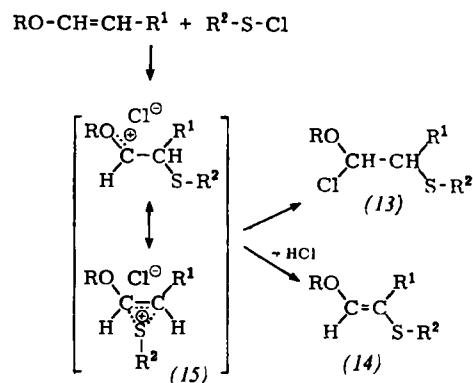
R = C₂H₅, C₄H₉



R = C₆H₅, *p*-(CH₃)₃C-C₆H₄, C₄H₉, C₆H₁₁

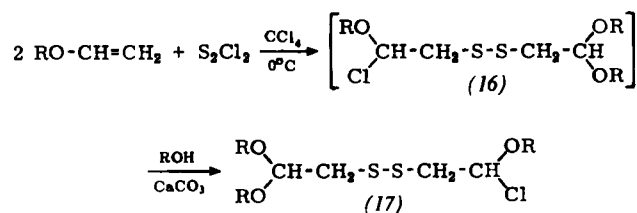
ratur und katalytischen Mengen SO₂ entstehen über einen polaren Additionsmechanismus Aldehydderivate, bei höherer Temperatur, in Gegenwart von Radikalbildnern wie Azoisobutyronitril (AIBN) oder auch durch UV-Bestrahlung [44], Anti-Markownikow-Additionsverbindungen. Aus der im Vergleich zu Olefinen erhöhten Reaktivität der Vinyläther bei dieser Reaktion wurde geschlossen, daß das primär gebildete Thiyl-Radikal als Elektronenacceptor fungiert [45].

Von den Derivaten des positiv zweiwertigen Schwefels sind hauptsächlich Sulfensäurechloride mit Enoläthern umgesetzt worden, wobei je nach Reaktions-

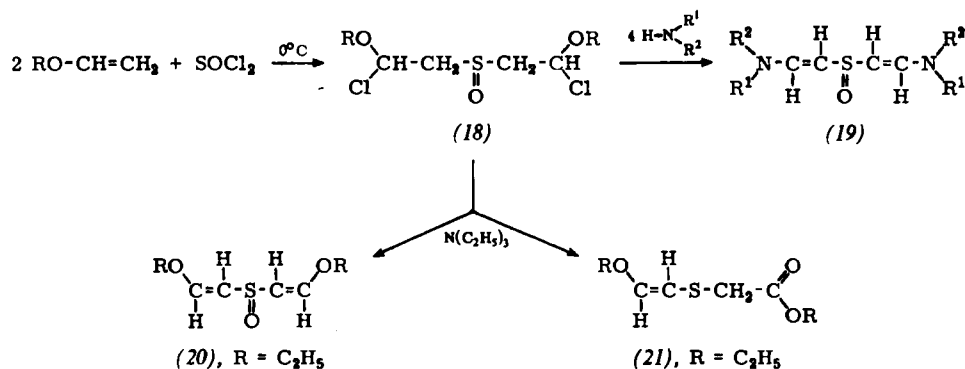


bedingungen und Art der Substituenten Additionsprodukte (13) oder Substitutionsprodukte (14) entstehen [46-49].

In allen Fällen tritt der Schwefel am β-C-Atom der Enoläther ein, was die von *Kharasch* et al. vorgeschlagene ionische Reaktionsweise der Sulfensäure-



chloride mit positiviertem Schwefel [50] stützt. Die ausschließlich beobachtete *trans*-Addition [49] spricht für ein Sulfeniumion (15) als Zwischenstufe [49, 50].



[38] M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva u. E. S. Shapiro, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1951, 284; *Chem. Abstr.* 46, 883f (1952).

[39] M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva u. E. S. Shapiro, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1954, 292; *Chem. Abstr.* 48, 10535d (1954).

[40] M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva u. E. S. Shapiro, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1953, 357; *Chem. Abstr.* 48, 9311i (1954).

[41] E. N. Prilezhaeva, N. P. Petukhova u. M. F. Shostakovskii, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 154, 160 (1964); *Chem. Abstr.* 60, 9143g (1964).

[42] M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva u. E. S. Shapiro, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1955, 734; *Chem. Abstr.* 50, 7080f (1955).

[43] E. N. Prilezhaeva u. M. F. Shostakovskii, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1958, 1104; *Chem. Abstr.* 53, 3119h (1959).

[44] K. Yamagishi, *J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi)* 80, 1361 (1959); *Chem. Abstr.* 55, 4405 (1961).

[45] C. Walling u. W. Helmreich, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 1144 (1959).

Die analogen Reaktionen von Vinyläthern mit Dialkoxy-oxophosphoranyl-sulfonyl-chlorid [51] und mit Dischwefeldichlorid [52] ergeben Additionsverbindungen (16), die nicht isolierbar sind, sich jedoch in die stabileren Alkoxyverbindungen (17) überführen lassen. Aus der Reihe der vierwertigen Schwefelverbin-

[46] S. A. Heltinger u. G. H. Birum, *US-Pat.* 2875250 (1959), *Monsanto Chemical Co.*; *Chem. Abstr.* 53, 19978d (1959).

[47] A. Senning u. S. O. Lawesson, *Tetrahedron* 19, 695 (1963).

[48] A. V. Kalabina, E. F. Kolmakova, T. I. Bychkova, Y. K. Maksyutin, E. A. Denisevich u. G. I. Smolina, *Ž. obšč. Chim.* 35, 979 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 9849f (1965).

[49] M. J. Baldwin u. R. K. Brown, *Canad. J. Chem.* 46, 1093 (1968).

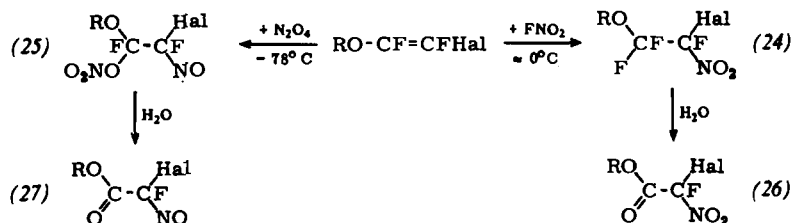
[50] W. L. Orr u. N. Kharasch, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6030 (1953).

[51] J. Michalski u. S. Muslerowicz, *Roczniki Chem.* 36, 1655 (1962); *Chem. Abstr.* 59, 8634a (1963).

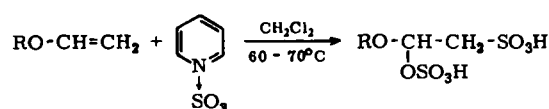
[52] E. Kobayashi u. R. Sakata, *Yakugaku Zasshi (J. Japan Oil Chemists' Soc.)* 82, 455 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 4552h (1963).

dungen wurde lediglich die Reaktionsweise des Thionylchlorids mit Enoläthern ausführlich untersucht [53–55] und die Umsetzung von SF₄ mit Methyltrifluorvinyläther erwähnt [56].

Unter milden Bedingungen entstehen aus SOCl₂ mit überschüssigem Vinyläther Bis(β-alkoxy-β-chloräthyl)sulfoxide (18) als farblose, kristalline Verbindungen, die mit primären und sekundären Aminen die Sulfoxide (19), mit tertiären Aminen das Eliminierungsprodukt (20) und das Umlagerungsprodukt (21) ergeben [55]. Bei der Reaktion substituierter Vinyläther verläuft die Addition aus sterischen und elektronischen Gründen langsamer und führt nur zu 1:1-Additionsverbindungen [55].



Mit dem Pyridin-SO₃-Addukt als Sulfonierungsmittel gelingt eine elektrophile Addition [57], während mit SO₂Cl₂ nur Polymere entstehen [58].

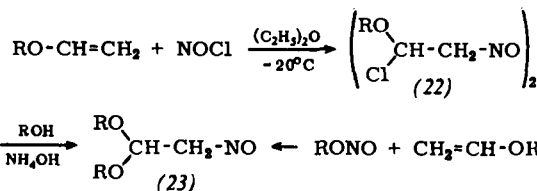


R = C₄H₉, CH₂-CH₂-CH(CH₃)₂

Mit elementarem Schwefel können Enoläther in Gegenwart sekundärer Amine in Thioamide übergeführt werden [59].

2.4. Reaktionen mit Stickstoffverbindungen

Nitrosylhalogenide werden unterhalb –20 °C glatt an Enoläther addiert [60–62]. Die entstehenden β-Nitroso-α-halogenäther (22) liegen meist dimer vor [61] und sind mit Ausnahme der perfluorierten Derivate [63] nur wenig beständig. Mit Alkohol und Basen lassen sich daraus die stabilen Acetale (23) herstellen, die auch

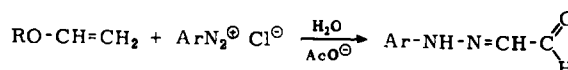


direkt aus den Enoläthern mit Alkylnitriten erhalten werden [63].

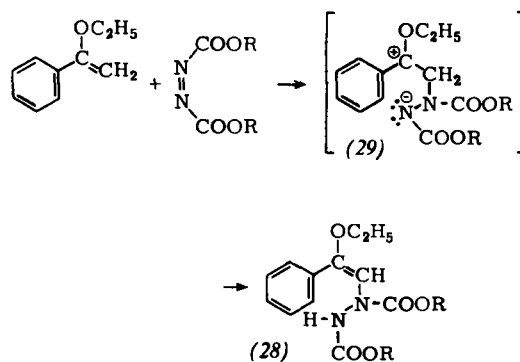
Wesentlich unerfreulicher ist die Reaktion von Nitrilhalogeniden und Distickstofftetroxid mit Enoläthern. Aus Butylvinyläther und Nitrilchlorid z. B. entstehen bei –20 °C in Chloroform 20% 1,2-Dichloräthyl-butyläther und nur Spuren von 1-Chlor-2-nitroäthyl-butyläther [64]. Mit N₂O₄ wird nur noch Zersetzung und Polymerisation der Vinyläther beobachtet [65].

Nur Alkyl-perhalogenvinyläther lassen sich mit Nitrilhalogeniden oder N₂O₄ zu definierten Additionsverbindungen (24) bzw. (25) umsetzen, die zu den Estern (26) bzw. (27) verseift werden können [66,67].

Diazoniumsalze reagieren bei 0 °C in Na-Acetat-gepufferter Lösung elektrophil mit Enoläthern zu Glyoxalphenylhydrazonen [68]. Versuche, in nichtwässrigem Medium die nicht hydrolysierten Substitutionsprodukte abzufangen, gelangen nicht [69].



Auch der Stickstoff in Azodicarbonsäureestern ist elektrophil und kann mit Enoläthern, z. B. α-Äthoxystyrol, reagieren. Dabei entsteht neben dem Diels-



[53] M. Seefelder u. H. Pasedach, DBP 960095 (1957), Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG; Chem. Zbl. 129, 9908 (1958).

[54] H. E. Simmons, O. C. Blomstrom u. R. O. Vest, J. Amer. chem. Soc. 84, 4782 (1962).

[55] F. Effenberger u. J. Daub, Chem. Ber. 102, 104 (1969).

[56] W. R. Hasek, US-Pat. 2928870 (1960), E. I. du Pont de Nemours; Chem. Abstr. 54, 18361h (1960).

[57] A. P. Terent'ev u. N. P. Volynskii, Ž. obšč. Chim. 19, 784 (1949); Chem. Abstr. 44, 1095f (1950).

[58] J. Daub, Dissertation, Universität Stuttgart, 1966.

[59] C. L. Levesque, US-Pat. 2489094 (1949), Rohm & Haas; Chem. Abstr. 44, 6427h (1950).

[60] S. Tchelitcheff, US-Pat. 2674625 (1954), Société des usines chimiques Rhône-Poulenc; Chem. Abstr. 49, 6301h (1955).

[61] K. A. Ogloblin u. V. P. Semenov, Ž. org. Chim. 1, 401 (1965); Chem. Abstr. 63, 1691h (1965).

[62] B. L. Dyatkin, R. A. Bekker, Y. S. Konstantinov u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 165, 1305 (1965); Chem. Abstr. 64, 9581b (1966).

[63] S. Tchelitcheff, US-Pat. 2674625 (1954), Société des usines chimiques Rhône-Poulenc; Chem. Abstr. 49, 6301h (1955).

[64] G. B. Bachman u. T. Hokama, J. org. Chemistry 25, 178 (1960).

[65] S. V. Vasil'ev, Chem. Abstr. 55, 3415i (1961).

[66] B. L. Dyatkin, R. A. Bekker u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 168, 1319 (1966); Chem. Abstr. 65, 12102c (1966).

[67] B. L. Dyatkin, R. A. Bekker u. I. L. Knunyants, Doklady Akad. Nauk SSSR 166, 106 (1966); Chem. Abstr. 64, 11080c (1966).

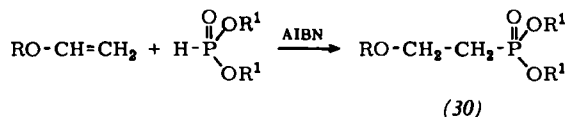
[68] A. P. Terent'ev u. V. A. Zagorvskii, Ž. obšč. Chim. 26, 200 (1956); Chem. Abstr. 50, 13777i (1956).

[69] F. Effenberger, unveröffentlichte Versuche.

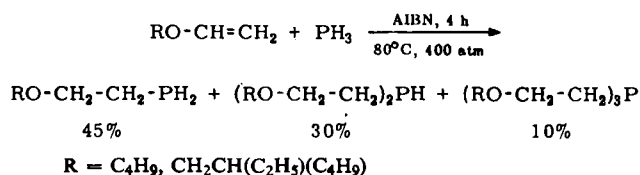
Alder-Cycloaddukt in vergleichbarer Menge das Substitutionsprodukt (28) [70], für dessen Bildung Huisgen die dipolare Zwischenstufe (29) annimmt [71].

2.5. Phosphorylierung

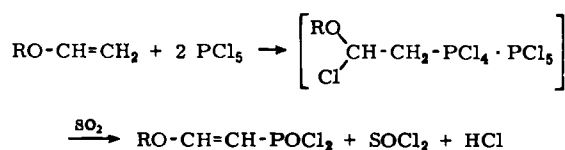
Enoläther können sich mit P-H-Verbindungen oder mit Phosphorhalogeniden unter Bildung von Verbindungen mit C-P-Bindungen umsetzen. Dialkylphosphite reagieren in Gegenwart von Radikalbildnern mit Vinyläthern glatt unter Addition, wobei ausschließlich die Anti-Markownikow-Produkte (30)



entstehen [72, 73]. Mit Phosphin erhält man unter vergleichbaren Bedingungen über einen Radikalketten-Mechanismus ein Gemisch aus Mono-, Di- und Trialkylphosphinen [74].



Von den Halogeniden wurden Phosphorpentachlorid [75, 76] sowie Äthyl- und Phenyltetrachlorphosphoran [77–79] eingesetzt, die β -Substitutionsprodukte der



Vinyläther liefern. Die Annahme einer ionischen Reaktion wird durch die Beschleunigung bei Zugabe von FeCl_3 gestützt [77].

[70] K. Alder u. H. Niklas, Liebigs Ann. Chem. 585, 97 (1954).

[71] R. Huisgen u. H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960).

[72] A. N. Pudovik, I. V. Kononova u. A. A. Guryleva, Ž. obšč. Chim. 33, 2924 (1963); Chem. Abstr. 60, 5541 g (1964).

[73] T. Nishiwaki, Tetrahedron 22, 711 (1966).

[74] M. M. Rauhut, H. A. Currier, A. M. Semsel u. V. P. Wystrach, J. org. Chemistry 26, 5138 (1961).

[75] K. N. Anisimov u. A. N. Nesmeyanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1954, 610; Chem. Abstr. 49, 11540 i (1955).

[76] B. A. Arbuzov, V. S. Vinogradova, N. A. Polezhaeva u. A. K. Shamsutdinova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1963, 675; Chem. Abstr. 59, 11551 d (1963).

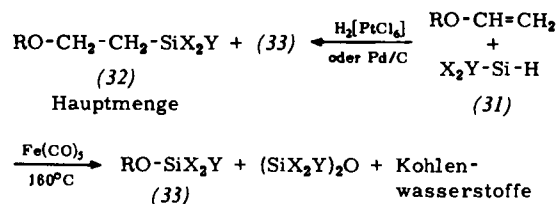
[77] V. S. Tsivunin, G. Kamai u. D. B. Sultanova, Ž. obšč. Chim. 33, 2149 (1963); Chem. Abstr. 59, 12839 a (1963).

[78] K. N. Anisimov u. N. E. Kolobova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 444; Chem. Abstr. 57, 12529 c (1962).

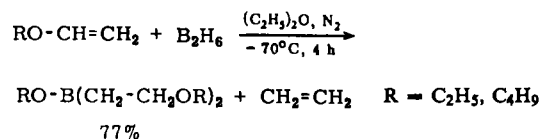
[79] V. S. Tsivunin, G. Kamai, R. S. Khisamutdinova u. E. M. Smirnov, Ž. obšč. Chim. 35, 1231 (1965); Chem. Abstr. 63, 11608 b (1965).

2.6. Reaktionen mit Hydriden des Siliciums, Bors und Aluminiums

Silane (31) reagieren mit Vinyläthern je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen unter Addition zu (32) oder unter Spaltung der Ätherbindung zu (33) [80–83].

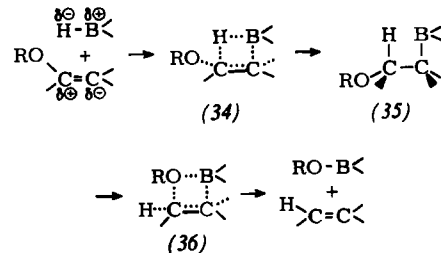


Auch Diboran und Alkylvinyläther setzen sich unter gleichzeitiger Addition und Spaltung um [84].

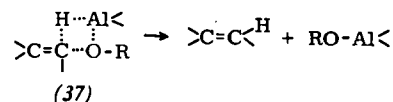


Bei Dialkylboranen und Dialkylalenen beobachtet man ausschließlich Ätherspaltung und das Auftreten der zu erwartenden Olefine [85, 86].

Die nichtkatalysierten Reaktionen dieser Hydride mit Enoläthern verlaufen nach vergleichbaren Mechanismen. Die polarisierte Metall-H-Bindung addiert an die polarisierte CC-Doppelbindung, wobei der Übergangszustand (34) durchlaufen wird [87]. Die Additionsverbindung (35) kann dann über (36) die Ätherspaltung eingehen [88]. Addition und Eliminierung verlaufen stereospezifisch als *cis*-Reaktionen [87, 88]. Bei der Reaktion mit Dialkylalenen ist



eine direkte Spaltung über (37) als Übergangszustand weniger wahrscheinlich [86].



[80] R. Calas, N. Duffaut u. J. Valade, Bull. Soc. chim. France 1955, 790; Chem. Abstr. 50, 5536 f (1956).

[81] L. Goodman, R. M. Silverstein u. A. Benitez, J. Amer. chem. Soc. 79, 3073 (1957).

[82] M. F. Shostakovskii, B. A. Sokolov, G. V. Dmitrieva u. G. M. Alekseeva, Ž. obšč. Chim. 33, 3778 (1963); Chem. Abstr. 60, 9306 g (1964); Ž. obšč. Chim. 34, 2839 (1964); Chem. Abstr. 61, 14703 d (1964).

[83] R. K. Freidlina, N. A. Kuz'mina u. E. T. Chukovskaya, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 176; Chem. Abstr. 64, 12712 e (1966).

[84] B. M. Mikhailov u. A. N. Blokhina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 1373; Chem. Abstr. 58, 5707 e (1963).

[85] B. M. Mikhailov u. E. N. Safonova, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 1487; Chem. Abstr. 63, 16374 b (1965).

[86] P. Pino u. G. P. Lorenzi, J. org. Chemistry 31, 329 (1966).

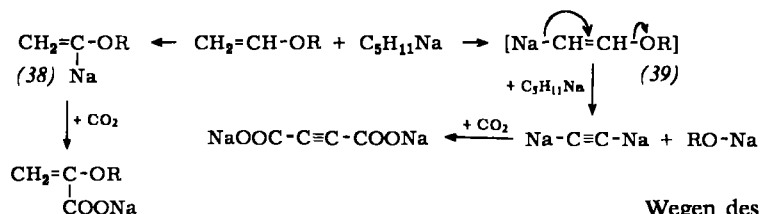
[87] H. C. Brown: Hydroboration. W. A. Benjamin, New York 1962, S. 133 ff.

[88] D. J. Pasto u. Sr. R. Snyder, J. org. Chemistry 31, 2777 (1966).

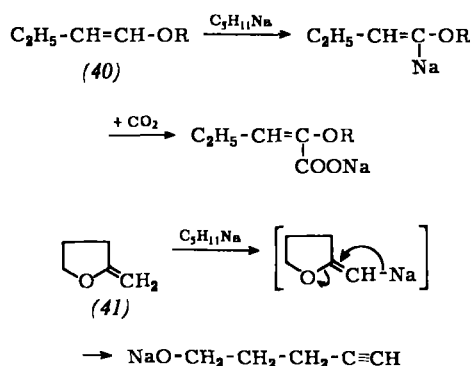
2.7. Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen

Hier sollen nur die Umsetzungen angeführt werden, bei denen die CC-Doppelbindung den Reaktionsverlauf beeinflußt; reine Ätherreaktionen werden dagegen nicht diskutiert.

Paul und Tchelitcheff fanden, daß *Pentyl-natrium* die *Enoläther* in α - oder β -Position der Doppelbindung metalliert^[89]. Während die in α -Stellung metallierte Verbindung (38) unter den angewendeten Bedingungen stabil ist, lagert sich der in β -Stellung metallierte *Enoläther* (39) sofort in ein *Alkin* und einen *Alkohol* um.



Mit β -substituierten Enoläthern (40) erhält man überwiegend α -Metallierung, mit α -substituierten (41) ausschließlich β -Metallierung^[89].



Bei der Umsetzung von Phenylvinyläther mit Triphenylmethylnatrium wurde ebenfalls Acetylen gefunden^[90], woraus auf eine β -Metallierung geschlossen werden kann.

Die im Vergleich zu den Natriumderivaten weniger reaktionsfähigen lithiorganischen Verbindungen reagieren unterhalb -30°C nicht mit Enoläthern^[91]. Bei höherer Temperatur erhält man neben wenig Acetylen keine definierten Umsetzungsprodukte^[92].

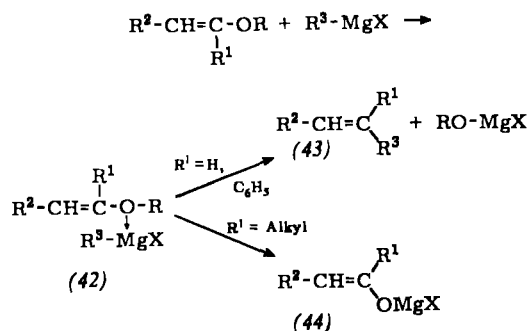
Grignardverbindungen, in denen die Polarität der C-Metall-Bindung noch geringer ist als die der Li-C-Bindung, metallieren Enoläther offensichtlich nicht, sondern bilden normale Addukte (42). Der negativierte Kohlenstoffrest der Grignardverbindung kann dann mit dem α -C-Atom der Vinylgruppe zu einem

[89] R. Paul u. S. Tchelitcheff, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 235, 1226 (1952).

[90] G. Wittig u. D. Wittenberg, Liebigs Ann. Chem. 606, 1 (1957).

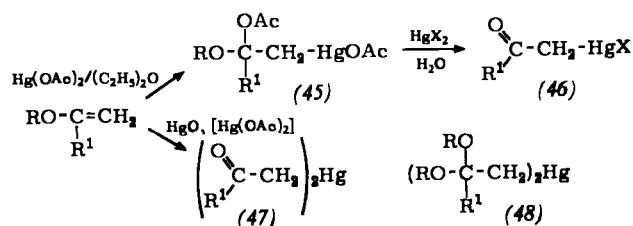
[91] C. D. Broaddus, J. org. Chemistry 30, 4131 (1965).

[92] K. E. Piotrovskii u. M. P. Stotskaya, Doklady Akad. Nauk SSSR 135, 868 (1960); Chem. Abstr. 55, 13300h (1961).



Olefin (43) oder unter Ätherspaltung zu einem Keton (44) reagieren [93–95]. Welcher Weg beschriftet wird, hängt hauptsächlich von R^1 ab.

Wegen des weitgehend homöopolaren Charakters der C-Metall-Bindung verhalten sich quecksilberorganische Verbindungen häufig anders^[96]. Quecksilbersalze werden glatt und in hervorragenden Ausbeuten an Enoläther addiert^[97–100]. Die mit Quecksilber(II)-acetat entstehenden Acylale (**45**) können durch Behandlung mit anderen Hg-Salzen und Wasser leicht



in die Verbindungen (46) übergeführt werden^[98]. Beim Arbeiten mit gelbem Quecksilberoxid und katalytischen Mengen Quecksilber(II)-acetat bildet sich (47)^[99]. Wird bei dieser Umsetzung Alkohol zugesetzt, so entstehen direkt die Acetale (48)^[100]. Da die Addition ausschließlich in einer Richtung erfolgt, muß man eine elektrophile Addition des Quecksilbersalzes an die Enoläther annehmen.

[93] C. M. Hill, R. A. Walker u. M. E. Hill, J. Amer. chem. Soc. 73, 1663 (1951).

[94] C. M. Hill, R. M. Prigmore u. G. J. Moore, J. Amer. chem. Soc. 77, 352 (1955).

[95] C. M. Hill, R. Woodberry, D. E. Simmons, M. E. Hill u. L. Haynes, J. Amer. chem. Soc. 80, 4602 (1958).

[96] D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965, S. 116ff.

[97] A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko u. N. I. Vereshchagina, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1947, 63; Chem. Abstr. 42, 4148i (1948).

[98] I. F. Lutsenko, R. M. Khomutov u. L. V. Eliseeva, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1956, 181; *Chem. Abstr.* 50, 13 730e (1956).

[99] I. F. Lutsenko u. R. M. Khomutov, Doklady Akad. Nauk SSSR 102, 97 (1955); Chem. Abstr. 50, 4773 b (1956).

[100] A. N. Nasmeyanov, I. F. Lutsenko u. R. M. Khomutov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1957, 942; Chem. Abstr. 52, 4476b (1958).

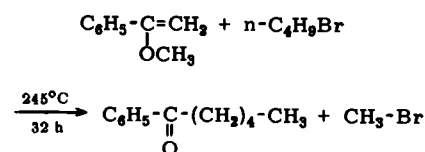
3. C-C-Knüpfungsreaktionen mit Enoläthern

Die nucleophilen Enoläther sollten mit elektrophilen Kohlenstoffverbindungen eine polare C-C-Knüpfung eingehen. Das Problem dieser Reaktionen besteht darin, daß die Elektrophilie der meisten Reaktionspartner nicht ausreicht, um mit Enoläthern ohne Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren zu reagieren, diese Katalysatoren jedoch meist eine Polymerisation der Enoläther auslösen.

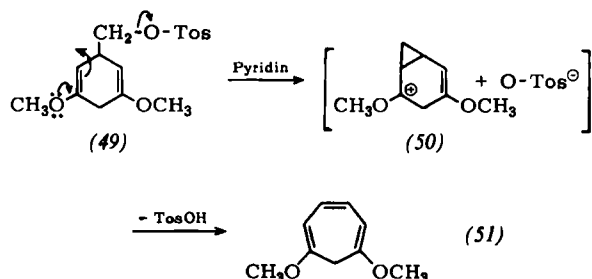
3.1. Alkylierung von Enoläthern

Während bei Enaminen die Nucleophilie für eine C-Alkylierung ohne Verwendung von Katalysatoren genügt^[101], ist das bei Enoläthern im allgemeinen nicht der Fall.

Die einzigen Angaben über die Alkylierung mit Alkylhalogeniden sind Umsetzungen des α -Methoxystyrols mit Benzylbromid, *n*-Butylbromid und Chloressigester^[102]. Die Frage, ob der Enoläther bei den angewendeten hohen Temperaturen

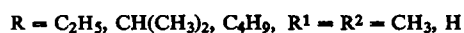
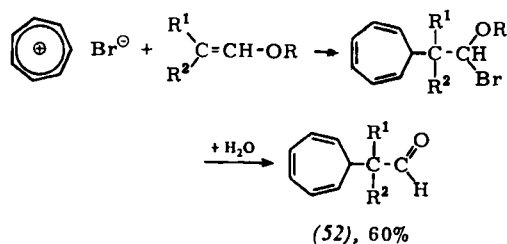


noch vorgelegen hat, ist durchaus offen. Als intramolekulare Enolätheralkylierung ist die Solvolyse des 1,4-Dihydro-3,5-dimethoxybenzyl-tosylates (49) anzusehen, die über (50)



das 1,6-Dimethoxy-cycloheptatrien (51) liefert^[103]. Die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Alkylierung des Enoläthers wird durch die günstigen sterischen Verhältnisse ermöglicht.

Als Enolätheralkylierung kann auch die Reaktion mit Tropyliumsalzen angesehen werden, die zu Cycloheptatrienyl-



[101] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz u. R. Terrell, J. Amer. chem. Soc. 85, 207 (1963).

[102] C. W. Mortenson u. M. A. Spielman, J. Amer. chem. Soc. 62, 1609 (1940).

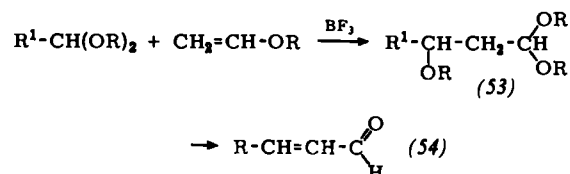
[103] O. L. Chapman u. P. Fitton, J. Amer. chem. Soc. 85, 41 (1963).

acetaldehyden (52) führt^[104]. Daß auch hier die Reaktionsbedingungen sehr genau gewählt werden müssen, zeigt die leicht eintretende Polymerisation der Vinyläther bei Einwirkung von Tropyliumsalzen^[105].

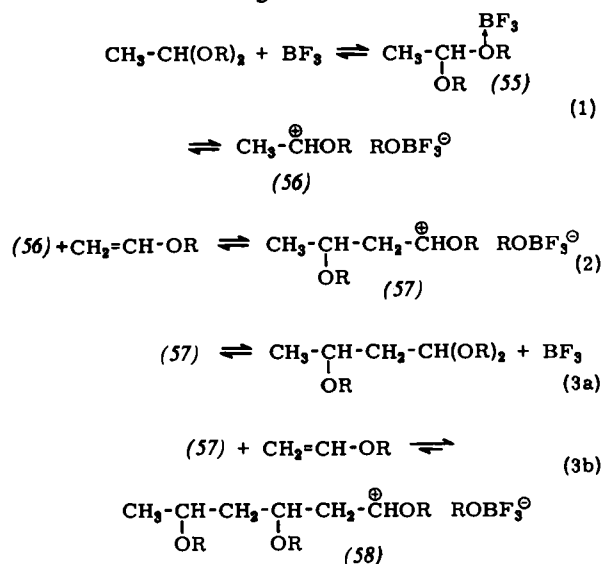
3.2. Reaktion von Acetalen mit Enoläthern

Anders als der Alkylierung kommt der polare C-C-Verknüpfung von Enoläthern mit Aldehyden und Ketonen oder ihren Derivaten große Bedeutung zu^[106]. Besonders die Reaktion der Acetale mit Enoläthern ist präparativ sehr wichtig und bietet eine wertvolle Ergänzung zur Aldolkondensation, der sie in vielen Fällen in der Eindeutigkeit der Umsetzung weit überlegen ist.

1939 wurde erstmals beobachtet, daß Acetale in Gegenwart von BF_3 an Enoläther addiert werden^[107]. Die Additionsverbindungen (53) können Alkohol abspalten und in α,β -ungesättigte Aldehyde (54) übergehen^[108]. Da das neu gebildete Acetal (53) ebenfalls den Enoläther addieren kann, ist eine definierte Kettenverlängerung um je zwei C-Atome möglich.



Hoaglin und Hirsh haben für diese Reaktion einen Carboniumionenmechanismus vorgeschlagen^[108], der, wenn man $\text{R}=\text{H}$ setzt, mit dem Mechanismus der sauren Aldolkondensation vergleichbar ist.



[104] M. E. Vol'pin, I. S. Akhrem u. D. N. Kursanov, Ž. obšč. Chim. 30, 159 (1960); Chem. Abstr. 54, 22535h (1960); Chem. Abstr. 60, 13180g (1964).

[105] C. E. Bawn, C. Fitzsimmons u. A. Ledwith, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 391.

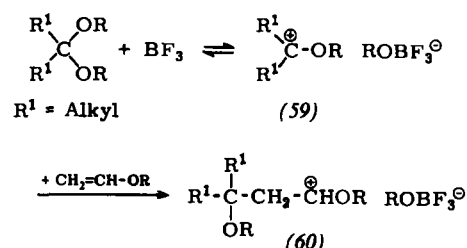
[106] Zusammenfassungen: L. S. Povarov, Russ. chem. Rev. (engl. Übers. von Usp. Chim.) 1965, 639; Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1954, 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 115ff.

[107] M. Müller-Cunradi u. K. Pieroh, US-Pat. 2165962 (1939); Chem. Abstr. 33, 82102 (1939).

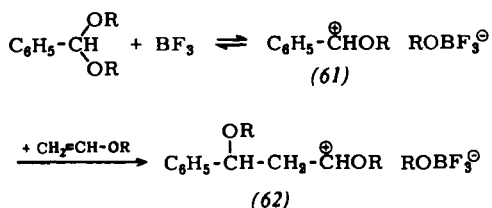
[108] R. I. Hoaglin u. D. H. Hirsh, J. Amer. chem. Soc. 71, 3468 (1949).

Das Acetal gibt mit dem Katalysator ein Addukt (55), das aufgrund der Stabilisierung von Kation und Anion ionisiert, wobei die Frage, inwieweit Ionenpaare vorliegen oder vollständige Dissoziation erfolgt, nicht diskutiert werden soll. Der Vinyläther reagiert nucleophil mit dem Carbonium-fluoroborat (56) unter C-C-Knüpfung zu (57), das nun entweder nach Gl. (3a) das Anion oder nach Gl. (3b) ein weiteres mol Vinyläther zu (58) addiert. (58) kann nun wiederum mit dem Anion oder einem weiteren mol Vinyläther reagieren. Die Reaktion (3a) wird durch ein hohes Acetal/Vinyläther-Molverhältnis^[108] und durch eine größere Reaktivität von (56) verglichen mit (57) begünstigt.

Den Einfluß der Carboniumionenreaktivität zeigt der Vergleich der Reaktionsweise von Ketalen mit der aromatischer Aldehydacetale. Mit Ketalen erhält man auch bei einem Unterschuß an Vinyläther praktisch kein 1:1-Additionsprodukt, da (60) wesentlich reaktiver ist als (59) und deshalb sofort mit dem Vinyläther weiter reagiert. Mit den Acetalen aromatischer



Aldehyde bildet sich auch bei einem Acetal/Vinyläther-Molverhältnis von nur 1:1 hauptsächlich das 1:1-Addukt, da (61) wesentlich reaktionsfähiger als (62) ist und deshalb bevorzugt mit dem Vinyläther reagiert^[109].



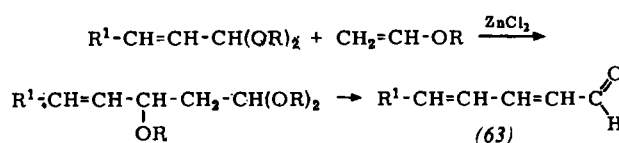
Für die Acetale steigt die Reaktivität gegenüber Vinyläthern in der Reihe: Gesättigte Acetale < aromatische Acetale < α,β -ungesättigte Acetale. Selbst die reaktionsträgen gesättigten Acetale setzen sich mit normalen Vinyläthern noch in 60- bis 70-proz. Ausbeute zur 1:1-Verbindung um, wenn man mit überschüssigem Acetal arbeitet^[108].

Da die verwendeten Katalysatoren auch eine Polymerisation der Vinyläther auslösen können, wird die Addition der Acetale auch von der Polymerisationsneigung der Enoläther beeinflusst, die in der Reihenfolge 1-unsubstituierte Enoläther < 1-substituierte Enoläther < 1-Alkoxydiene zunimmt^[110, 111]. So reagieren gesättigte Acetale mit den 1-unsubstituierten

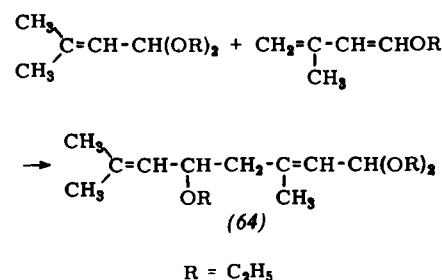
Enoläthern unter Addition; bei 1-substituierten Enoläthern und 1-Alkoxydiene überwiegt jedoch die Polymerisation. Die reaktionsfähigeren aromatischen Acetale setzen sich auch noch mit den polymerisationsfreudigeren Enoläthern unter Addition um.

Der präparative Vorteil gegenüber der Aldolkondensation besteht darin, daß der Enoläther als potentielle Carbonylverbindung nur als nucleophiler, das Acetal nur als elektrophiler Partner auftritt^[112, 113]. So sind z.B. bei der alkalischen Aldolreaktion von Propionaldehyd und Acetaldehyd vier Produkte zu erwarten, die auch gefunden werden. Bei der Umsetzung von Propionaldehydacetal mit Vinyläther oder Acetaldehydacetal mit Propenyläthyläther entsteht jeweils nur ein Produkt.

Die Reaktion α,β -ungesättigter Aldehydacetale mit Vinyläthern wird häufig zur Synthese von Polyenverbindungen (63) herangezogen^[114]. Als Enoläther



wurden auch Alkoxydiene eingesetzt, z.B. für die Synthese von Äthoxycitral-acetal (64)^[112, 115].



Auch für Carotinoid-Synthesen ist die Umsetzung von Enoläthern mit Acetalen von Bedeutung. So werden in einer technischen β -Carotin-Synthese eine Vinyl- und eine Propenyläther-Kondensation mit Acetalen durchgeführt^[116]. Ein anderes Verfahren zum Aufbau symmetrischer Carotinoide (C_{40}) geht von C_{14} -Acetalen und einem symmetrischen C_{12} -Dienoläther aus^[117].

Cyclische Acetale lagern sich ebenfalls an Vinyläther an, wobei es zusätzlich zu Umacetalisierungen kommen kann, wenn dadurch stabilere Produkte entstehen^[118, 119].

[109] M. F. Shostakovskii u. E. P. Gracheva, Ž. obšč. Chim. 26, 1679 (1956); Chem. Abstr. 51, 1895h (1957).

[110] M. F. Shostakovskii, E. P. Gracheva u. N. K. Kul'bovskaya, Ž. obšč. Chim. 28, 2344 (1958); Chem. Abstr. 53, 3124i (1959).

[111] W. Flaig, Liebigs Ann. Chem. 568, 1 (1950).

[112] B. M. Mikhailov u. L. S. Povarov, Ž. obšč. Chim. 29, 2079 (1959); Chem. Abstr. 54, 10851e (1960).

[113] H. Normant u. G. Martin, Bull. Soc. chim. France 1963, 1646.

[114] I. N. Nazarov, I. I. Nazarova u. I. V. Torgov, Doklady Akad. Nauk SSSR 122, 82 (1958); Chem. Abstr. 53, 1123f (1959).

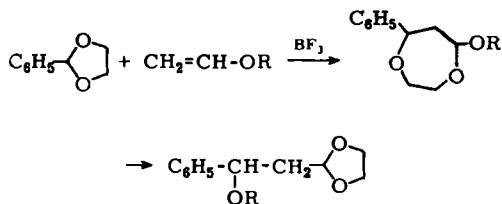
[115] I. N. Nazarov u. Z. A. Krasnaya, Doklady Akad. Nauk SSSR 118, 716 (1958); Chem. Abstr. 52, 11737e (1958).

[116] O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 39, 249 (1956).

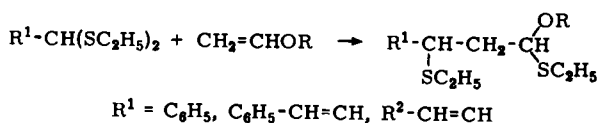
[117] O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg u. P. Zeller, Liebigs Ann. Chem. 603, 129 (1957).

[118] B. M. Mikhailov u. L. S. Povarov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1960, 1903; Chem. Abstr. 55, 13409f (1961).

[119] H. Pommer, DBP 1031301 (1958), Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG.

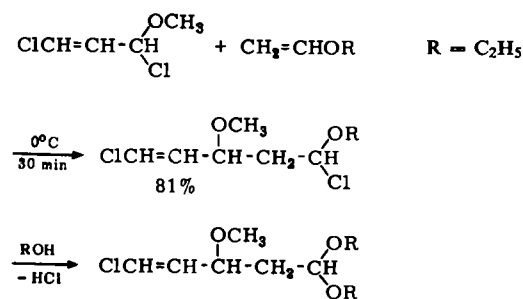


Bei den Thioacetalen lagern sich nur die reaktionsfähigsten Vertreter an Enoläther an^[120].

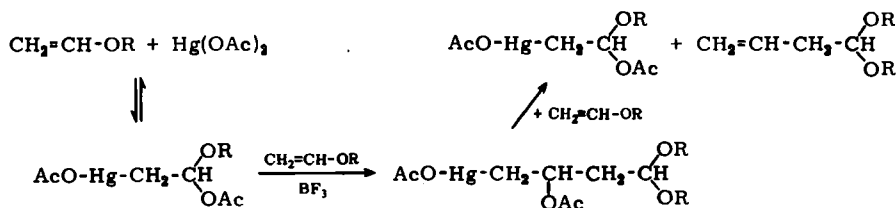


Die Ursache ist die schlechtere Stabilisierung des Carbaniumions durch die Alkylthiogruppe.

Eine erleichterte Ionisierung ist dagegen bei α -Haloenoläthern zu erwarten. Diese reagieren besonders leicht mit Vinyläthern^[121]. Mit der Enoläther-Acetal-Reaktion vergleichbar ist die Dimerisierung von



Vinyläthern mit BF_3 in Gegenwart von Quecksilbersalzen, die über eine Hg-Additionsverbindung verläuft^[122, 123]. Die Addition der Hg-Salze verhindert die Polymerisation des Enoläthers. Das entstehende



Acetal kann in Gegenwart des BF_3 mit überschüssigem Vinyläther weiter reagieren, was jedoch nur in untergeordnetem Maße der Fall ist^[122].

Auch die Reaktion Schiffscher Basen mit Enoläthern in Essigsäure ist dem Typ der Acetalreaktion zuzuordnen^[124].

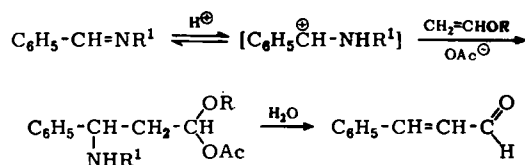
[120] B. M. Mikhailov u. G. S. Ter-Sarkisyan, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1960, 1888; Chem. Abstr. 55, 17562a (1961).

[121] R. Y. Popova, T. V. Protopopova, V. G. Vinokurov u. A. P. Skoldinov, Ž. obšč. Chim. 34, 114 (1964); Chem. Abstr. 60, 10535g (1964).

[122] R. I. Hoaglin, D. G. Kubler u. A. E. Montagna, J. Amer. chem. Soc. 80, 5460 (1958).

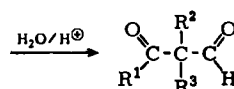
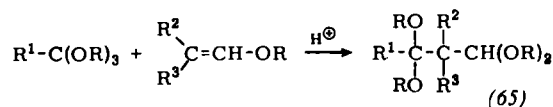
[123] S. M. Makin u. B. K. Krupstov, Ž. obšč. Chim. 30, 3276 (1960); Chem. Abstr. 55, 21043a (1961).

[124] L. S. Povarov u. B. M. Mikhailov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1964, 1910; Chem. Abstr. 62, 2730g (1965).

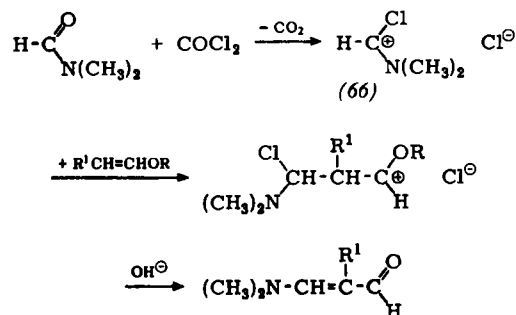


3.3. Formylierung und Acylierung von Enoläthern

Eine präparativ wichtige Variante der Acetalreaktion ist die Umsetzung von Enoläthern mit Orthoestern^[106].



Hauptsächlich untersucht wurde die Formylierung von Enoläthern mit Orthoameisensäureestern^[106, 125, 126], wobei Derivate des Malondialdehyds (65) entstehen, die wertvolle Ausgangsverbindungen für die



Synthese von Heterocyclen sind^[127]. Die Reaktivität der höheren Orthoester ($\text{R}^1 \neq \text{H}$) ist stark vermindert, so daß Acylierungen von Enoläthern außer mit Or-

thoameisensäureester nur noch mit Orthoessigester in beschränktem Maße gelingen^[128].

Eine weitere Möglichkeit der Formylierung von Enoläthern ist ihre Umsetzung mit Vilsmeier-Haack-Agentien^[129]. Wegen der geringen polymerisationsauslösenden Wirkung ist das aus Dimethylformamid und Phosgen entstehende Formylierungsmittel (66)

[125] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 248.

[126] K. C. Brannock, J. org. Chemistry 25, 258 (1960).

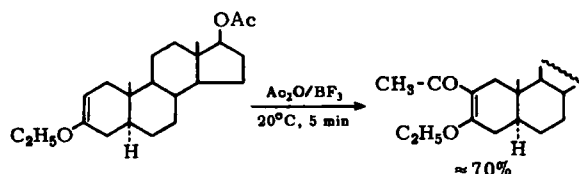
[127] H. Brederick, R. Gompper u. G. Morlock, Chem. Ber. 90, 942 (1957).

[128] L. A. Yanovskaya, V. T. Kucherov u. B. A. Rudenko, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1962, 2182; Chem. Abstr. 58, 12410g (1963).

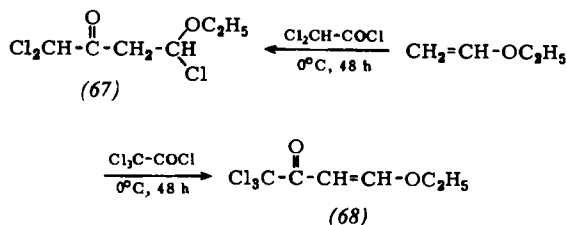
[129] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 29.

für die Umsetzung mit Enoläthern am besten geeignet [130, 131].

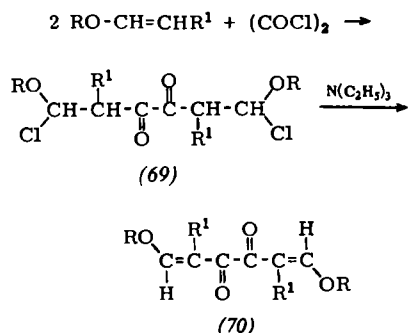
Eine Acylierung der Enoläther in Gegenwart von FC-Katalysatoren [*] ist nur dann möglich, wenn die Polymerisationsneigung des Enoläthers klein ist. Das trifft z. B. für Enoläther der Steroide zu, die sich deshalb bei Zugabe von BF_3 acylieren lassen [132].



Außerdem kann das elektrophile Potential von Acylierungsmitteln auch durch Substituenten erhöht werden. So reagiert Acetylchlorid selbst nicht mit Vinyläthern, Monochloracetylchlorid bewirkt eine Polymerisation des Vinyläthers, Dichloracetylchlorid gibt die Additionsverbindung (67) und das Trichloracetylchlorid das Substitutionsprodukt (68). (67) und (68) entstehen in sehr guten Ausbeuten [133].



Ein ebenfalls hohes elektrophiles Potential hat Oxalylchlorid. Es addiert sich bei Raumtemperatur an den Enoläther, wobei primär die α -Halogenäther (69) entstehen, die sich leicht mit nucleophilen Agentien umsetzen lassen, z. B. mit Triäthylamin zu (70) [134].



Für Dihydropyran wurde eine ausschließliche *cis*-Addition des Oxalylchlorids nachgewiesen [135].

[130] Z. Arnold u. F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 452 (1958); Z. Arnold u. J. Žemlička, ibid. 24, 786 (1959); Z. Arnold, ibid. 25, 1308 (1960).

[131] G. Martin u. M. Martin, Bull. Soc. chim. France 1963, 637; H. Normant u. G. Martin, ibid. 1963, 1646.

[*] FC-Katalysatoren sind der entsprechenden Literatur zu entnehmen.

[132] D. Sieff u. R. D. Youssefyeh, J. Amer. chem. Soc. 85, 3901 (1963).

[133] R. Maier, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1964.

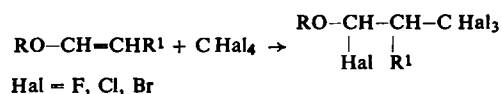
[134] F. Effenberger, Chem. Ber. 98, 2260 (1965).

[135] N. S. Zefirov, N. M. Shekhtman u. R. A. Karakhanov, Ž. org. Chim. 3, 1925 (1967); Chem. Abstr. 68, 29106d (1968).

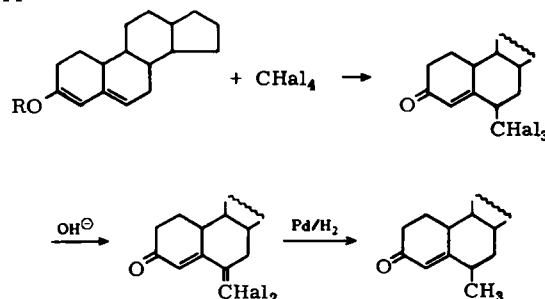
Phosgen, das ebenfalls den stark elektrophilen Säurechloriden zuzuordnen ist, reagiert mit Enoläthern bei etwa 0°C zu α,β -ungesättigten Carbonsäurechloriden [136, 137], bei etwa 50°C tritt Polymerisation ein [138]. Die auf diese Weise leicht zugänglichen β -Alkoxy-acrylsäurechloride sind ebenfalls günstige Ausgangsverbindungen für die Synthese von Heterocyclen [139].

3.4. Reaktion von Tetrahalogenmethanen mit Enoläthern

Eine neue Kohlenstoffbindung bildet sich auch bei der radikalischen Addition von Tetrahalogenmethanen an Enoläther (in Gegenwart von Benzoylperoxid oder bei Bestrahlung) [140–143]. Bei Verwendung gemischter Tetrahalogenmethane tritt das radikalisch am leichtesten abspaltbare



Brom an den α -Kohlenstoff des Enoläthers [144]. Die Reaktion mit Tetrahalogenmethanen ist auch bei Steroiden anwendbar und ermöglicht z. B. die Einführung einer Methylgruppe [145].



4. Cycloadditionen

Enoläther sind aus folgenden Gründen für die Untersuchung von Cycloadditionen besonders gut geeignet:

1. Sie sind elektronenreiche Olefine, die in ihrer Polarisierung zwischen Olefinen und Enaminen stehen und

[136] P. A. Hawkins u. N. Bennet, Brit. Pat. 570974 (1945), Imp. Chemical Industries; Chem. Abstr. 40, 7238⁵ (1946).

[137] R. E. Paul u. S. Tchelitcheff, US-Pat. 2768174 (1956), Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc; Chem. Abstr. 51, 5818f (1957).

[138] F. Grosser, US-Pat. 2464747 (1949), General Aniline & Film; Chem. Abstr. 43, 4051c (1949).

[139] F. Effenberger u. W. Hartmann, Angew. Chem. 76, 188 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 230 (1964).

[140] M. Levas u. E. Levas, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230, 1669 (1950); Bull. Soc. chim. France 1959, 1800.

[141] S. A. Glickman, US-Pat. 2560219 (1951), General Aniline & Film; Chem. Abstr. 46, 1023e (1952).

[142] K. S. Bagdasar'yan u. R. I. Milyutinskaya, Ž. fiz. Chim. 28, 498 (1954); Chem. Abstr. 48, 13439e (1954); A. F. Revzin u. K. S. Bagdasar'yan, ibid. 38, 215 (1964); Chem. Abstr. 60, 13113g (1964).

[143] A. V. Bogdanova u. M. F. Shostakovskii, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk 1957, 224; Chem. Abstr. 51, 10361h (1957).

[144] P. Tarrant u. E. C. Stump jr., J. org. Chemistry 29, 1198 (1964).

[145] H. van Kamp u. S. J. Halkes, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 84, 904 (1965).

die deshalb sowohl synchron als auch über dipolare Zwischenstufen reagieren können. Bei Enaminen ist ein polarer^[146], bei reinen Olefinen ein synchroner Reaktionsverlauf bevorzugt.

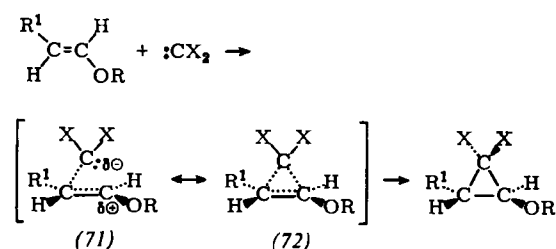
2. Auch bezüglich des Verhältnisses von Addition zu Substitution nehmen Enoläther eine Mittelstellung zwischen den zur Substitution neigenden Enaminen und den meist unter Addition reagierenden Olefinen ein. Häufig entstehen mit Enoläthern primär Additionsprodukte, deren Umwandlung in die Substitutionsverbindungen verfolgt werden kann^[147].

3. Stereoisomere Enoläther sind leicht darstellbar und isomerisieren im allgemeinen während der Reaktion nicht, so daß der sterische Verlauf der Cycloadditionen leicht beobachtet werden kann.

Bisher sind hauptsächlich Cycloadditionen mit Enoläthern beschrieben worden, bei denen zwei neue σ -Bindungen entstehen und die zu drei-, vier-, fünf- oder sechsgliedrigen Ringen führen. Einem Vorschlag Huisgens folgend werden diese als 2 + 1, 2 + 2, 2 + 3 bzw. 2 + 4-Cycloadditionen bezeichnet^[148], wobei die Enoläther immer die 2-Komponente darstellen, bei der 2 + 4-Kombination jedoch auch die 4-Komponente sein können.

4.1. 2 + 1-Cycloadditionen

Diesen Typ der Cycloaddition findet man bei der Reaktion von Carbenen oder Nitrenen mit Enoläthern.



Dihalogencarbene reagieren als elektrophile Agentien mit Enoläthern leichter als mit Olefinen^[149,150], wobei praktisch ausschließlich Cycloadditionen und nur in Ausnahmefällen Einschubreaktionen auftreten.

Die bei Olefinen nachgewiesene stereospezifische *cis*-Addition^[151] wurde auch bei der Addition der Halogencarbene an Enoläther gefunden^[152], woraus auf

[146] I. Fleming u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1964, 2165; M. E. Kuehne u. L. Foley, J. org. Chemistry 30, 4280 (1965); R. Huisgen, P. Otto u. L. A. Feiler, Angew. Chem. 80, 759 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 737 (1968).

[147] F. Effenberger, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart 1964.

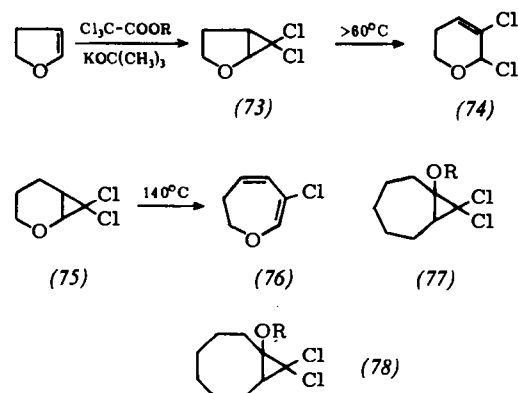
[148] R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968).

[149] P. S. Skell u. A. Y. Garner, J. Amer. chem. Soc. 78, 5430 (1956).

[150] W. v. E. Doering u. W. A. Henderson, J. Amer. chem. Soc. 80, 5274 (1958).

[151] W. v. E. Doering u. P. La Famme, J. Amer. chem. Soc. 78, 5447 (1956).

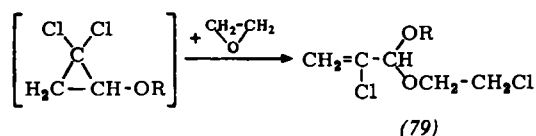
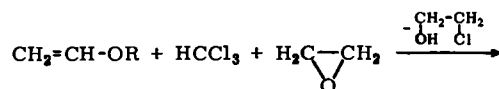
[152] L. Skattebøl, J. org. Chemistry 31, 1554 (1966).



eine weitgehend synchron verlaufende Cycloaddition des Singulett-Carbens an die Doppelbindung geschlossen werden kann^[149]. Die Stabilität der entstehenden Cyclopropanderivate hängt vom Enoläther ab und nimmt bei cyclischen Äthern mit wachsender Ringgröße zu^[153,154]. So läßt sich (73) unter stark vermindertem Druck destillieren, lagert sich jedoch oberhalb 60 °C quantitativ in (74) um^[153]. Die Ringerweiterung in (75) tritt erst bei 140 °C ein, wobei beim Erhitzen in Chinolin gleichzeitig ein mol HCl zu (76) abgespalten wird. (77) und (78) geben beim Erhitzen keine isolierbaren Mengen Ringerweiterungsprodukte^[155].

Für die unterschiedliche Umlagerungstendenz ist neben der Ringspannung die Ionisierung der C-Halogen-Bindung verantwortlich, die durch die Nachbargruppenbeteiligung des Äthersauerstoffs deutlich beeinflusst wird^[154].

Entropiemessungen^[156] zeigen, in Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann-Regeln für eine thermische Reaktion^[157], daß sich der dreigliedrige Ring synchron öffnet.



Setzt man Enoläther mit Halogenoformen und der zweifach molaren Menge Äthylenoxid um, so reagiert das intermediäre Cyclopropanderivat in den meisten Fällen sofort zum Folgeprodukt (79)^[158].

[153] J. C. Anderson, D. G. Lindsay u. C. B. Reese, Tetrahedron 20, 2091 (1964).

[154] E. E. Schweizer u. W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc. 82, 4085 (1960).

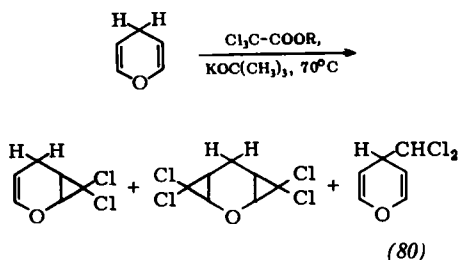
[155] W. E. Parham, R. W. Soeder, J. R. Throckmorton, K. Kuncel u. R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. 87, 321 (1965).

[156] D. Duffey, J. Minyard u. R. Lane, J. org. Chemistry 31, 3865 (1966).

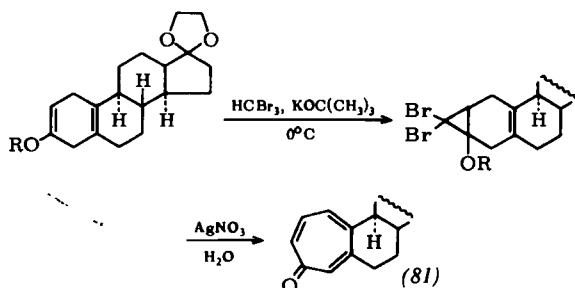
[157] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965); R. Hoffmann u. R. B. Woodward, Accounts chem. Res. 1, 17 (1968).

[158] F. Nerdel, J. Buddrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klammann u. P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. 710, 36 (1967).

Carbene werden auch an Divinyläther^[159] und an die mäßig stabilen 4*H*-Pyrane^[160] addiert, wobei letztere neben Mono- und Di-Cycloaddition in geringem Maße auch Einschubreaktion zu (80) geben^[160].

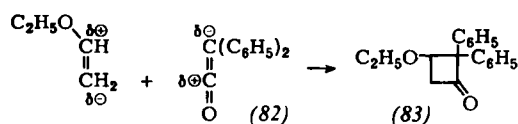


Die Carbenaddition an Enoläther mit anschließender Ringerweiterung findet vielfache präparative Anwendung^[158, 161, 162]. Besonders einfach gelingt auf diese Weise die Darstellung tropolonanaloger Steroide (81)^[163, 164].



4.2. 2 + 2-Cycloadditionen

Enoläther als elektronenreiche Alkene geben am leichtesten mit elektrophilen Mehrfachbindungssystemen 2 + 2-Cycloadditionen. Staudinger und Suter konnten

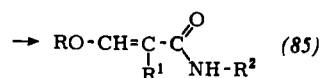
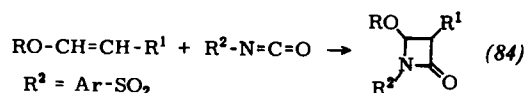


schon 1920 Diphenylketen an Äthylvinyläther addieren^[165]. Die Orientierung bei diesen Cycloadditionen wird eindeutig durch die Polarisierung der Ausgangsverbindungen im Grundzustand bestimmt^[166].

- [159] B. T. Gillis u. K. F. Schimmel, J. org. Chemistry 27, 1071 (1962).
 [160] K. Dimroth, W. Kinzebach u. M. Soyka, Chem. Ber. 99 2351 (1966).
 [161] W. E. Parham, R. W. Soeder u. R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. 84, 1755 (1962).
 [162] A. J. Birch u. J. M. Graves, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 282.
 [163] A. J. Birch, J. M. H. Graves u. J. B. Siddal, J. chem. Soc. (London) 1963, 4234.
 [164] A. Blade Font, Bull. Soc. chim. France 1964, 419, 906; 1965, 3516.
 [165] H. Staudinger u. E. Suter, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1092 (1920).
 [166] C. D. Hurd u. R. D. Kimbrough jr., J. Amer. chem. Soc. 82, 1373 (1960).

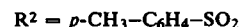
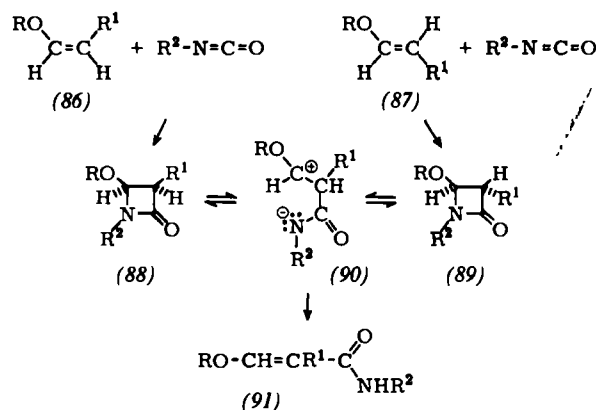
Neben Ketenen^[167, 168] sind vor allem Halogen- und Cyanolefine^[169-171] mit Enoläthern umgesetzt worden. In allen Fällen entstehen Cyclobutanderivate, die unter den Reaktionsbedingungen stabil sind.

Heterokumulene, z. B. Isocyanate, geben mit Enoläthern viergliedrige Heterocyclen (84), die weniger stabil als Cyclobutane sind und Folgereaktionen eingehen, etwa die Bildung von Substitutionsverbindungen (85)^[172, 173].



N-Sulfinylsulfonamide und Sulfene reagieren analog^[174-176].

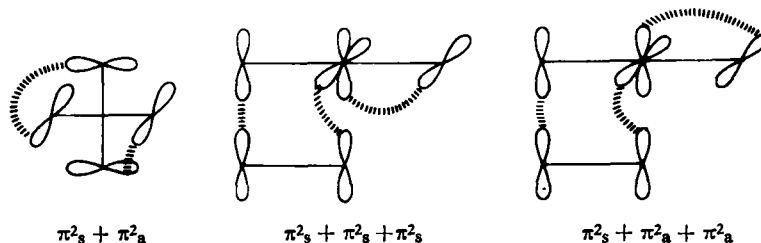
Neben präparativen Gesichtspunkten interessiert vor allem der Mechanismus dieser 2 + 2-Cycloadditionen, und zwar hauptsächlich die Frage, ob eine Zweistufenreaktion über eine polare Zwischenverbindung oder ob eine einstufige Mehrzentren-Addition erfolgt. Sowohl der stereospezifisch als auch der nichtstereospezifisch verlaufende Cyclobutan-Ringschluß von *cis*- und *trans*-1,2-Dicyan-1,2-bis(trifluormethyl)äthylen mit *cis*- und *trans*-Enoläthern wird über eine polare Zwischenverbindung gedeutet^[171]. Die experimentellen Befunde der Keten-Addition an Enoläther lassen sich dagegen besser durch eine einstufige Mehrzentren-Addition interpretieren^[167].



- [167] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); Tetrahedron Letters 1968, 4497.
 [168] J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965); G. B. Payne, ibid. 31, 718 (1966); A. P. Krapcho u. J. H. Lesser, ibid. 31, 2030 (1966); W. T. Brady u. H. R. O'Neal, ibid. 32, 612 (1967).
 [169] D. D. Coffman, P. L. Barrick, R. D. Cramer u. M. S. Raasch, J. Amer. chem. Soc. 71, 490 (1949).
 [170] J. K. Williams, D. W. Wiley u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 84, 2210, 2216 (1962).
 [171] S. Proskow, H. E. Simmons u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 85, 2341 (1963); 88, 5254 (1966).
 [172] F. Effenger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).
 [173] T. Mukaiyama, R. Yoda u. I. Kuwajima, Tetrahedron Letters 1966, 6247.
 [174] F. Effenger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 99, 3903 (1966).
 [175] G. Maccagnani, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 23, 399 (1965); Chem. Abstr. 64, 1578a (1966).
 [176] G. Opitz, K. Rieth u. G. Walz, Tetrahedron Letters 1960, 5269.

cis- und *trans*-Enoläther (86) bzw. (87) reagieren mit Sulfonylisocyanaten stereospezifisch zu den β -Lactamen (88) bzw. (89), die über eine Ringöffnung zu einem Gleichgewichtsgemisch isomerisieren oder irreversibel das Substitutionsprodukt (91) ergeben [177, 178].

Für $R=R^1=CH_3$ wurde aus der Kinetik von Hydrolysereaktionen gefunden, daß (86) um 0,53 kcal/mol stabiler als (87) ist [179]; andererseits ergibt sich aus der Gleichgewichtslage von (88)/(89), daß (89) um 0,27 kcal/mol stabiler als (88) ist [178].



Nach der von *Hammond* vorgeschlagenen Korrelation zwischen Reaktivität und Übergangszustand [180] ist demnach aus den relativen Stabilitäten der Ausgangs- und Endprodukte obiger Cycloadditionen der Übergangszustand für die Addition des *cis*-Enoläthers dem viergliedrigen Ring ähnlicher als der Übergangszustand für die Addition des *trans*-Äthers (s. Abb. 1).

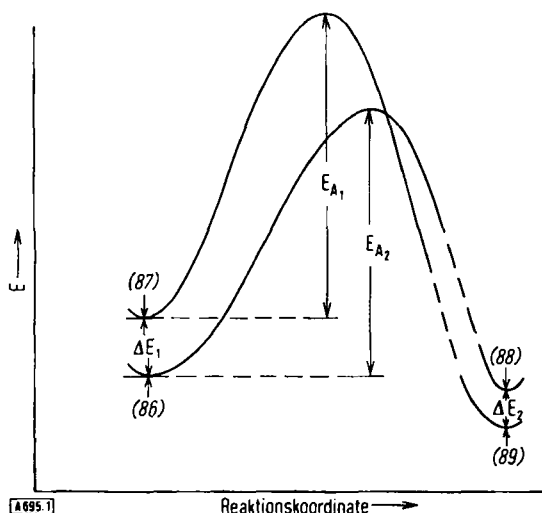


Abb. 1. Energieverhältnisse bei der Cycloaddition von *cis*- (86) und *trans*-1-Methoxy-1-propen (87) an Tosylisocyanat zu den Azetidinonen (88) bzw. (89). $E_{A1} = 10,2$ kcal/mol, $E_{A2} = 9,4$ kcal/mol.

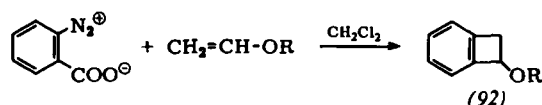
Da die Reaktionsgeschwindigkeit beim *cis*-Enoläther mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels stärker zunimmt als beim *trans*-Äther [178], ist bei Annahme verschieden langer Bindungen im Übergangszustand [181] für die Addition des *trans*-Äthers im Übergangszustand keine stärkere Ladungstrennung anzunehmen als für die Addition des *cis*-Äthers. Wir schließen daraus, daß bei der Cycloaddition selbst die Zwischenverbindung (90) nicht auftritt. Für die Isomerisierung (88) \rightarrow (89) sowie die Bildung von (91) muß (90) jedoch angenommen werden.

Die Regeln von *Woodward* und *Hoffmann*, die in ihrer ursprünglichen Fassung thermische 2 + 2-Mehrzentren-

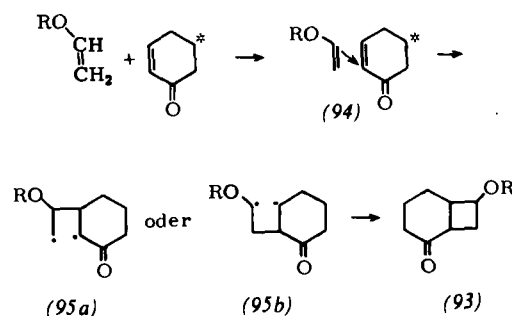
Additionen verbieten [182], erlauben in ihrer weiter entwickelten Form Synchronmechanismen für die angeführten Cycloadditionen. Eine Möglichkeit wäre die Annahme einer gekreuzten Anordnung der Doppelbindungen, bei der eine synchrone $\pi^2_s + \pi^2_a$ -Cycloaddition thermisch erlaubt ist [157].

Die Reaktionen von Ketenen bzw. Isocyanaten mit Enoläthern können jedoch auch als 2 + 2 + 2-Cycloaddition betrachtet werden, wenn die C=O-Doppelbindung mit einbezogen wird. Als $\pi^2_s + \pi^2_a + \pi^2_a$ bzw. $\pi^2_s + \pi^2_s + \pi^2_s$ -Prozesse sind diese Reaktionen thermisch erlaubt [183].

Dehydrobenzol reagiert mit Enoläthern ebenfalls im Sinne einer 2 + 2-Cycloaddition zu (92) [184]. Für eine polare Zwischenstufe liegen keine Beweise vor.



Neben thermischen wurden auch photochemische 2 + 2-Cycloadditionen untersucht. Für die mit guten Ausbeuten verlaufende Bildung von Bicyclo[4.2.0]octanon (93) aus Enoläthern und 2-Cyclohexen-1-on wird eine Reaktion des Enoläthers im Grundzustand mit dem angeregten Keton über einen orientierten π -Komplex (94) und eine biradikalische Zwischenstufe (95) formuliert [185].



Bei der Photocycloaddition von Diphenylacetylen an 2,3-Dihydropyran wird eine Reaktion aus dem ersten angeregten Triplettzustand des Acetylen mit dem Enoläther im Grundzustand angenommen [186].

[177] F. Effenberger u. G. Kiefer, *Angew. Chem.* 79, 936 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 951 (1967).

[178] G. Prossel, Dissertation, Universität Stuttgart 1969.

[179] P. Salomaa u. P. Nissi, *Acta. chem. scand.* 21, 1386 (1967).

[180] G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 334 (1955).

[181] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: *The Chemistry of Alkenes*. Interscience, New York 1964, S. 786.

[182] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 2046 (1965).

[183] R. B. Woodward, Vortrag auf dem Symposium „Valenzisomerisierung“ in Karlsruhe, 10. Sept. 1968.

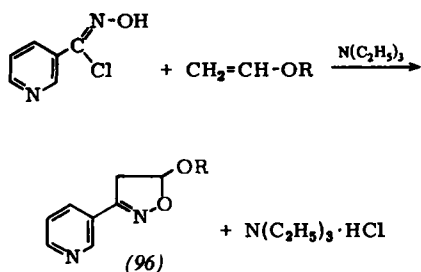
[184] H. H. Wassermann u. J. Solodar, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4002 (1965).

[185] E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu u. R. B. Mitra, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5570 (1964).

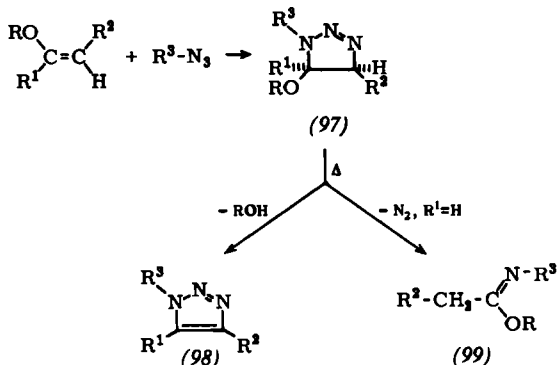
[186] H. M. Rosenberg u. P. Serve, *J. org. Chemistry* 33, 1653 (1968).

4.3. 2 + 3-Cycloadditionen

Für die von *Huisgen* und seiner Schule entwickelte 1,3-dipolare Cycloaddition^[187] sollten Enoläther als Dipolarophile allgemein anwendbar sein. Mit in situ erzeugten Nitriloxiden reagieren Enoläther glatt zu substituierten Isoxazolininen (96)^[188], mit Diazomethan zu 3-Alkoxy-pyrazolininen^[189] und mit Phenylsydnon zu Alkoxy-pyrazolen^[190], um nur einige Reaktionen zu nennen.



Für das Verständnis der Reaktion sind die Umsetzungen mit organischen Aziden besonders aufschlußreich^[191–193], die sich mit offenkettigen und cyclischen Enoläthern in einer stereoselektiven *cis*-Addition zu 1,2,3-Triazol-1-inen (97) vereinigen. Je nach Struktur des Enoläthers wird Alkohol zu Triazolen (98) oder N₂ zu Imidsäureestern (99) abgespalten^[191]. Es wird angenommen, daß es sich um eine einstufige Mehrzentren-Reaktion mit verschiedenen langen Bindungen im Übergangszustand handelt^[187, 191, 193].



Für das Auftreten von Partialladungen im Übergangszustand spricht die Additionsrichtung, die – entgegen der sonst bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen beobachteten sterischen Beeinflussung – rein elektronisch bestimmt ist^[191]. Ein weiterer Hinweis für einen polarisierten Übergangszustand ist der Vergleich der jewei-

[187] Übersicht: *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* 75, 604, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 565, 633 (1963).

[188] *R. Paul* u. *S. Tchelitcheff*, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 2215.

[189] *I. A. D'Yakov*, *Ž. obšč. Chim.* 17, 67 (1947); *Chem. Abstr.* 42, 902g (1948).

[190] *V. F. Vasil'eva* u. *V. G. Yashunskii*, *Ž. obšč. Chim.* 34, 2059 (1964); *Chem. Abstr.* 61, 8299h (1964).

[191] *R. Huisgen*, *L. Möbius* u. *G. Szeimies*, *Chem. Ber.* 98, 1138 (1965); *R. Huisgen* u. *G. Szeimies*, *ibid.* 98, 1153 (1965).

[192] *J. E. Franz*, *M. W. Dietrich*, *A. Henshall* u. *C. Osuch*, *J. org. Chemistry* 31, 2847 (1966).

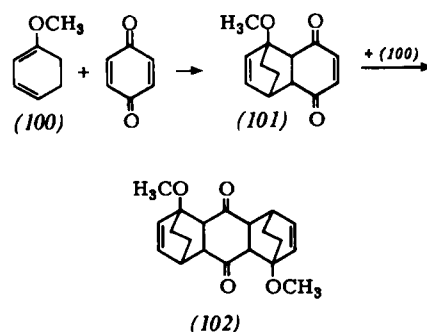
[193] *A. S. Bailey* u. *J. E. White*, *J. chem. Soc. (London) B* 1966, 819.

ligen Reaktionsgeschwindigkeit mit Pikrylazid und Phenylazid. Bei der Umsetzung von Olefinen mit Aziden ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Pikrylazid und Phenylazid 590–1434:1, bei der Reaktion mit Enoläthern dagegen 46000:1^[193]. Trotz dieser Hinweise auf polare Formen kann ein echter σ -Komplex ausgeschlossen werden^[191, 193].

4.4. 2 + 4-Cycloadditionen

In neueren Übersichtsaufsätzen wird der Einfluß der Substituenten, unter anderem auch der von Alkoxygruppen, auf den Verlauf von Diels-Alder-Reaktionen ausführlich diskutiert^[194, 195]. Auf eine eingehende Besprechung dieses Einflusses kann deshalb hier verzichtet werden. Alkoxygruppen im Dien begünstigen die Addition mit normalem Elektronenbedarf^[195, 196], wenn dabei auch sterische Einflüsse oft entscheidender sind als elektronische^[196].

Ein Beispiel für die gesteigerte Reaktivität von Alkoxydienen ist die Umsetzung von Paraformaldehyd, der zwar mit 1-Alkoxybutadienen, nicht jedoch mit Butadien reagiert^[197]. Kommen zur elektronischen Begünstigung noch sterische Vorteile wie in (100), so bilden sich besonders leicht (101) oder eventuell (102)^[198].



Weniger klar als der Einfluß von Alkoxygruppen im Dien ist die Reaktionsweise der Enoläther als Dienophil bei Diels-Alder-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf^[194, 199]. Bisher wurden als elektronenarme Diene hauptsächlich Cyclone, Hexachlorcyclopentadien und 1,2,4,5-Tetrazine eingesetzt, die alle glatt mit Enoläthern reagieren^[200–203].

[194] *J. Sauer*, *Angew. Chem.* 78, 233 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 211 (1966); *Angew. Chem.* 79, 76 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 16 (1967).

[195] *I. I. Guseinov* u. *G. S. Vasil'ev*, *Russ. chem. Rev. (engl. Übers. von Usp. Chim.)* 32, 20 (1963).

[196] *O. Craig*, *J. J. Shipman* u. *R. B. Fowler*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2885 (1961).

[197] *D. G. Kubler*, *J. org. Chemistry* 27, 1435 (1962).

[198] *A. J. Birch*, *O. N. Butler* u. *J. B. Sidall*, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 2932.

[199] *J. Sauer* u. *H. Wiest*, *Angew. Chem.* 74, 353 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 269 (1962).

[200] *V. S. Abramov* u. *A. P. Pakhomova*, *Ž. obšč. Chim.* 24, 1198 (1954); *Chem. Abstr.* 49, 12419d (1955).

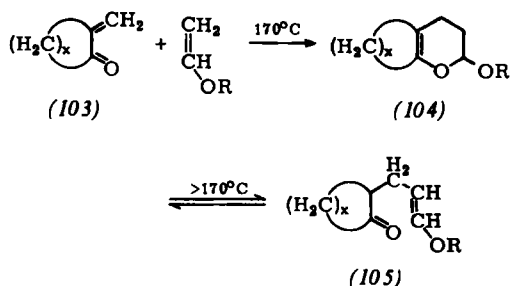
[201] *M. F. Shostakovskii*, *A. V. Bogdanova* u. *T. M. Ushakova*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1961, 709; *Chem. Abstr.* 55, 24598f (1961).

[202] *A. V. Kalabina*, *D. E. Stepanov*, *V. A. Kron* u. *A. B. Chernov*, *Izvest. sibirskogo, Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. Nauk* 1964, 106; *Chem. Abstr.* 62, 7668a (1965).

[203] *J. Sauer*, *A. Mielert*, *D. Lang* u. *D. Peter*, *Chem. Ber.* 98, 1435 (1965).

Die wie bei anderen Dien-Additionen beobachtete geringe Substituentenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, die vergleichbaren Aktivierungsparameter und der große sterische Einfluß legen auch für Dien-Additionen mit „inversen“ Elektronenbedarf einen Ablauf über einen Mehrzentren-Prozeß nahe [199].

Formal sind die Cycloadditionen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen (103) mit elektronenreichen Olefinen zu Dihydropyranen (104) [204] ebenfalls als Diels-Alder-Additionen mit „inversen“ Elektronenbedarf aufzufassen, mechanistisch sind jedoch einige Unterschiede festzustellen. Durch

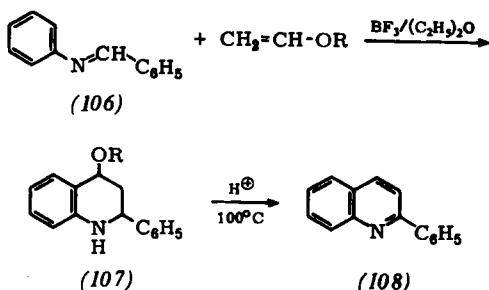


Zugabe von Säure z.B. wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei Protonierung der Dienkomponente erhöht, bei Protonierung des Olefins dagegen erniedrigt, woraus auf einen elektrophilen Angriff am Olefin mit polarer Zwischenstufe geschlossen wird [205].

Auch der Übergang von (104), $x = 3$, $R = \text{C}_2\text{H}_5$, in (105) oberhalb 170°C [206] entspricht nicht dem Verhalten von Diels-Alder-Addukten, sondern läßt auf eine Ringöffnung mit möglicherweise polarer Zwischenstufe schließen, die durch Tautomerie in das Substitutionsprodukt (105) übergeht.

Anwendung findet die Cycloaddition α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen mit Enoläthern u.a. in der Steroidreihe [207].

Auch Schiff'sche Basen (106) reagieren als „Dien-Komponente“ mit Enoläthern unter Cycloaddition [208].



Da die Reaktionen stereospezifisch verlaufen, wird ein cyclischer Sechszentren-Mechanismus postuliert [208]. Der verwendete Katalysator spricht jedoch zumindest für teilweise Ladungstrennung.

[204] R. I. Longley Jr. u. W. S. Emerson, J. Amer. chem. Soc. 72, 3079 (1950); C. W. Smith, D. G. Norman u. S. A. Ballard, *ibid.* 73, 5267 (1951).

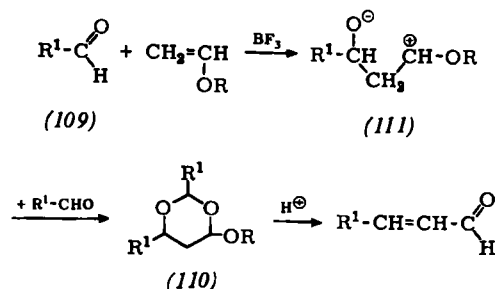
[205] M. Mizuta, A. Zuzuki u. Y. Ishii, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 69, 77, 79 (1966); Chem. Abstr. 65, 5320ab (1966).

[206] M. Muelstaedt u. G. Mueller, Tetrahedron Letters 1968, 1811.

[207] J. E. Pike, M. A. Rebensdorf, G. Slomp u. F. A. McKellar, J. org. Chemistry 28, 2499 (1963).

[208] V. I. Grigos, L. S. Povarov u. B. M. Mikhailov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 2163; Chem. Abstr. 64, 9680c (1966).

Ein Zwei- oder Mehrstufen-Mechanismus wird für die 2 + 4-Cycloaddition von Thioaroyl-isocyanaten an Enoläther und Enamine angenommen [209]. Eine Möglichkeit zur Synthese α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen (vgl. Abschnitt 3.2.) bietet die Umsetzung von Aldehyden mit Enoläthern, bei der 1,3-Dioxane (110) als isolierbare Zwischenprodukte auftreten [210, 211].

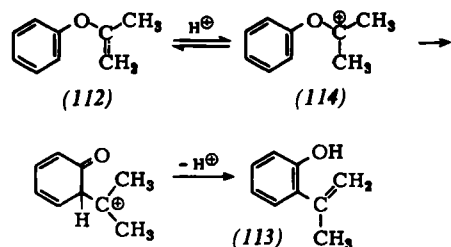


Bei Annahme der (hypothetischen) Zwischenstufe (111) [210, 211] ist hier der Enoläther kein echter Cycloadditionspartner mehr.

5. Umlagerungen der Enoläther [212]

5.1. Die sauer katalysierte Umlagerung

Bei fünfstündigem Erhitzen von (112) mit 10-proz. Eisessig-Schwefelsäure entsteht hauptsächlich 2-Iso-propenylphenol (113) [213]. Der Mechanismus ist nicht



geklärt [212]. Da aus (112) fast ausschließlich (113) und nicht das *p*-Derivat entsteht, ist ein intramolekularer Verlauf im Sinne einer elektrophilen Substitution der protonierten Verbindung (114) wahrscheinlich. Einem annähernd synchronen Verlauf mit einem viergliedrigen Übergangszustand für die *o*-Umlagerung und einem sechsgliedrigen Übergangszustand für die *p*-Umlagerung kommt aufgrund der Instabilität der bei einer Heterolyse entstehenden Spaltprodukte mehr Wahrscheinlichkeit zu als einer vollständigen Spaltung.

[209] J. Goerdeler u. H. Schenk, Chem. Ber. 98, 3831 (1965).

[210] R. I. Hoaglin, D. G. Kubler u. R. E. Leech, J. Amer. chem. Soc. 80, 3069 (1958).

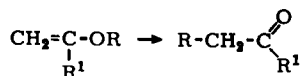
[211] H. Saikachi u. H. Ogawa, J. Amer. chem. Soc. 80, 3642 (1958).

[212] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1965, 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 177 ff.

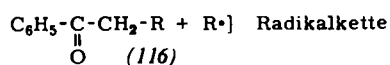
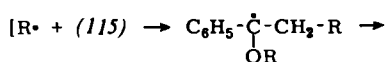
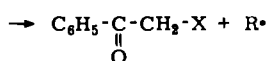
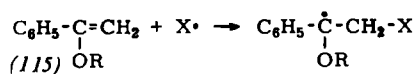
[213] J. B. Niederl u. E. A. Storch, J. Amer. chem. Soc. 55, 284 (1933).

5.2. Thermische Umlagerung von Alkylvinyläthern

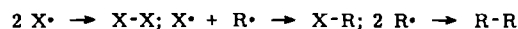
Normale Alkylvinyläther lagern sich in Gegenwart von Dehydratisierungskatalysatoren wie Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Borphosphat bei 200 bis 300 °C in Aldehyde oder Ketone um [214–216].



Leichter isomerisieren die α -Alkoxy-styrole (115) zu Alkylphenylketonen (116) [217–219]. Aus den stereochemischen Befunden bei der Umlagerung von Äthern mit optisch aktiven Alkylresten, der Verwendung markierter Verbindungen und der Untersuchung des Einflusses von Radikalbildnern (X-X) konnten *Wiberg* et al. einen intermolekularen Radikalketten-Mechanismus für diese Umlagerung beweisen [219].



Abbruchreaktionen:

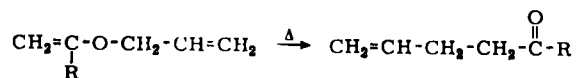


Die Umlagerung des α -Benzyloxy-styrols (115), $\text{R} = \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, verläuft z. B. in Gegenwart von Azobutyronitril schon bei 70 °C mit 88-proz. Ausbeute, während ohne Radikalbildner zur Erreichung einer vergleichbaren Ausbeute auf 207 °C erhitzt werden muß [219].

5.3. Thermische Umlagerung von Allylvinyläthern

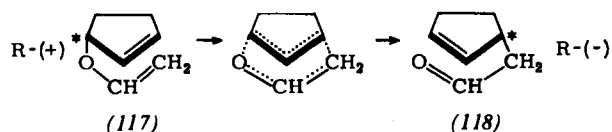
1938 wurden erstmals Synthese und Umlagerungsneigung von Allylvinyläther beschrieben [220]. Die Umlagerung verläuft wesentlich besser als die der normalen Alkylvinyläther und wird zudem durch α -ständ-

dige Substituenten in der Vinylgruppe begünstigt [220]. Die Umlagerungstemperaturen der Allylvinyläther mit $\text{R} = \text{H}$, CH_3 bzw. C_6H_5 betragen 255, 210 bzw. 175 °C.



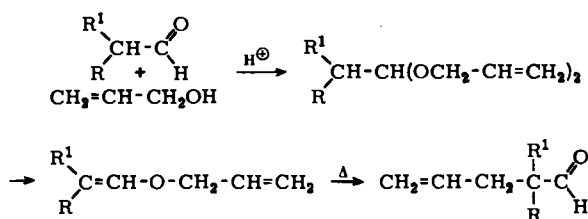
Aus den Aktivierungsparametern der streng monomolekularen Umlagerung ist auf einen cyclischen Übergangszustand zu schließen [221, 222]. Die Annahme einer cyclischen Elektronenverschiebung wird weiter gestützt durch Versuche mit ^{14}C -markierten Verbindungen [223] und die Möglichkeit der stereospezifischen angularen Alkylierung [224].

Ein besonders schöner Beweis für den cyclischen Übergangszustand ist die Umlagerung des optisch aktiven Vinyläthers (117) in den optisch aktiven Aldehyd (118) bei 180 °C, die eindeutig zeigt, daß die neugebildete C-C-Bindung *cis* zur gespaltenen C-O-Bindung steht [225]. Die Allylvinylätherumlagerung ist



also vom Mechanismus her der Allylphenylätherumlagerung analog; die Tautomerisierung, die bei der Claisen-Umlagerung zum stabileren Phenol führt, unterbleibt hier jedoch.

Die Allylvinylätherumlagerung findet auch präparative Anwendung. Neben der angularen Alkylierung [224] ist vor allem die Darstellung substituierter 4-Pentenal leicht möglich, wobei die durch Alkoholabspaltung aus dem Diallylacetal



gebildeten Allylvinyläther meist gar nicht isoliert werden können, sondern direkt weiter reagieren [226]. Aus Acetaldehyd ($\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$) gelingt die Synthese von 4,7,10-Undecatrienal (Triallylactaldehyd) durch Wiederholung dieser Reaktionsschritte [227].

Sind H-Atome der Allylgruppe substituiert, so ergeben sich Möglichkeiten [228] zur Synthese von Verbindungen wie (119) und (120).

[214] D. C. Hull u. H. J. Hagemeyer, US-Pat. 2642460 (1953), Eastman Kodak; Chem. Abstr. 48, 3994g (1954).

[215] M. J. Molera u. J. A. López Quirós, An. Real Soc. espan. Fisica Quim. 54 B, 127 (1958); Chem. Abstr. 54, 10471a (1960).

[216] N. I. Schuikin, I. F. Belski u. R. A. Karachonow, Z. Chem. 3, 222 (1963).

[217] L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2931 (1896).

[218] W. M. Lauer u. M. A. Spielman, J. Amer. chem. Soc. 55, 4923 (1933).

[219] K. B. Wiberg u. B. I. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 77, 1159 (1955); K. B. Wiberg, T. M. Shryne u. R. R. Kintner, ibid. 79, 3160 (1957); K. B. Wiberg, R. R. Kintner u. E. L. Motell, ibid. 85, 450 (1963).

[220] C. D. Hurd u. M. A. Pollack, J. Amer. chem. Soc. 60, 1905 (1938); J. org. Chemistry 3, 550 (1939).

[221] F. W. Schuler u. G. W. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 72, 3155 (1950).

[222] L. Stein u. G. W. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 74, 1041 (1952).

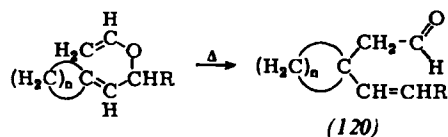
[223] Y. Pocker, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 141.

[224] A. W. Burgstahler u. I. C. Nordin, J. Amer. chem. Soc. 81, 3151 (1959); A. W. Burgstahler, ibid. 82, 4681 (1960); A. W. Burgstahler u. I. C. Nordin, ibid. 83, 198 (1961).

[225] R. K. Hill u. A. G. Edwards, Tetrahedron Letters 1964, 3239.

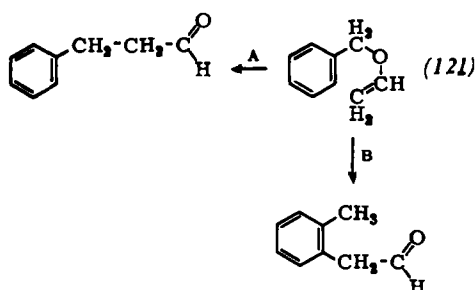
[226] K. C. Brannock, J. Amer. chem. Soc. 81, 3379 (1959).

[227] R. F. Webb, A. J. Duke u. J. A. Parsons, J. chem. Soc. (London) 1961, 4092.



Wie Allylvinyläther lassen sich auch Propargylvinyläther umlagern^[229,230]. Dabei werden jedoch Ein-elektronen-Verschiebungen und Kombination der Radikalbruchstücke angenommen^[229].

Benzylvinyläther wie (121) haben formal zwei Möglichkeiten der thermischen Umlagerung, nämlich radikalisch als Alkylvinyläther nach A oder synchron als Allylvinyläther nach B.



Benzylvinyläther selbst lagert sich bis 300 °C nicht um; mit Di-tert.-butylperoxid erfolgt bei 170 °C radikalische Reaktion nach A^[231].

3,5-Dimethoxybenzyl-isopropenyläther (122) dagegen reagiert hauptsächlich nach B, woraus sehr deutlich die Begünstigung der Allylvinylätherumlagerung durch elektronenspendende Gruppen hervorgeht [232].

[228] *P. Cresson*, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 2618, 2629.

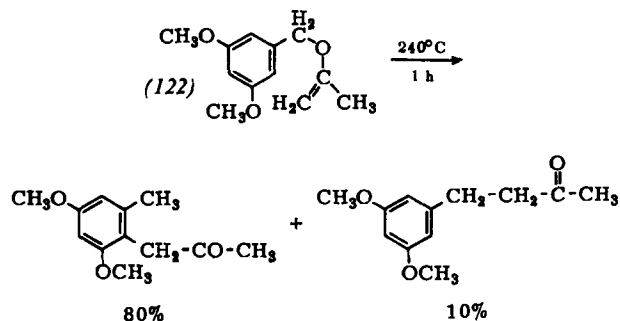
[229] *D. K. Black u. S. R. Landor*, J. chem. Soc. (London) 1965, 6784.

[230] *P. Cresson*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 261, 1707 (1965).

[231] A. W. Burgstahler, L. K. Gibbons u. I. C. Nordin, J. chem. Soc. (London) 1963, 4986.

[232] *W. J. Le Noble u. P. J. Crean*, J. Amer. chem. Soc. 86, 1649 (1964).

Bei der 3-Methoxybenzylverbindung fallen die beiden Umlagerungsprodukte in vergleichbaren Ausbeuten an^[232].



6. Schlußbetrachtung

Die Chemie der Enoläther ist sehr wesentlich durch ihre Analogie zur Chemie der Enamine gekennzeichnet. Dem Vorteil größerer Nucleophilie bei den Enaminen steht häufig als Nachteil die Bildung stabiler Stickstoff-Additionsprodukte gegenüber, die eine C-Reaktion verhindert. Bei Enoläther-Reaktionen ist es andererseits oft schwierig, Agentien mit einem solchen elektrophilen Potential zu finden, daß sie mit Enoläthern reagieren, jedoch keine Polymerisation mehr auslösen. Dieser Vergleich zeigt, daß sich beide Verbindungsklassen in ihren Reaktionen als Derivate von Ketonen und Aldehyden gut ergänzen. So sind z.B. die bei Enoläthern sehr glatt verlaufenden C-Reaktionen mit Phosgen, Oxalylchlorid oder Sulfonylisocyanaten zur C-Substitution bei Enaminen wegen der Bildung relativ stabiler N-Reaktionsprodukte ungeeignet. Auch die Halogenierung und ganz allgemein Reaktionen, die mehr einem radikalischen als einem polaren Mechanismus zuneigen, sind mit Enoläthern leichter durchzuführen als mit Enaminen. Da Enoläther neben den hier besprochenen elektrophilen und radikalischen Reaktionen auch die Fähigkeit zu Reaktionen mit nucleophilen Partnern zeigen, ergeben sich vielfältige präparative Möglichkeiten.

Die in dieser Übersicht aufgeführten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 20. Januar 1969 [A 695]