

dazu bei, daß Oxazirane in die offenkettigen Nitrone übergehen.

Eingegangen am 4. Juni 1969 [Z 29a]

[*] Prof. R. Huisgen, Dr. W. Scheer und
Dipl.-Chem. H. Mäder
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Huisgen, W. Scheer, G. Szeimies u. H. Huber, Tetrahedron Letters 1966, 397.

[2] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

[4] C. Reichardt u. K. Dimroth, Fortschr. chem. Forsch. 11, 1 (1968).

[5] R. E. Lutz u. A. B. Turner, J. org. Chemistry 33, 516 (1968).

[6] M. F. Hawthorne u. R. D. Strahm, J. org. Chemistry 22, 1263 (1957).

Unterschiedliche 1,3-dipolare Aktivität *cis-trans*-isomerer Azomethin-ylid-dicarbonsäureester [**]

Von R. Huisgen, W. Scheer, H. Mäder und E. Brunn[*]

Die stereoisomeren Azomethin-ylid-dicarbonsäureester *cis*-(2) und *trans*-(2), die durch Conrotation aus den Aziridin-dicarbonsäureestern *trans*-(1) und *cis*-(1) hervorgehen, vereinigen sich stereospezifisch mit hochaktiven Dipolarophilen wie Acetylendicarbonsäureester^[1] oder Tetracyanäthylen^[2]. Vermindert man die dipolarophile Aktivität des Mehrfachbindungssystems *a=b*, dann konkurriert die *cis-trans*-Isomerisierung der Azomethin-ylide (2) mit der Cycloaddition an *a=b*.

Hier tritt ein charakteristischer Unterschied zwischen *trans*-(2) und *cis*-(2) auf. Die Cycloadditionen von *trans*-(2) bleiben stereospezifisch auch mit sehr „schlechten“ Dipolarophilen (Tabelle 1); *trans*-(3) ist das einzige NMR-spektroskopisch nachweisbare Addukt. Dagegen liefert *cis*-(2) umso mehr von der sterisch „falschen“ Adduktreihe *trans*-(3), je geringer die Aktivität des Dipolarophils ist. Bei Norbornen isomerisiert fast die Hälfte von *cis*-(2) zu *trans*-(2), bevor es die Cycloaddition an *a=b* eingeht; das Cyclohexen-Addukt ist sogar zu 83% *trans*-konfiguriert bezüglich der Ester-Gruppen. Beim Phenanthren schließlich wird über die Folge *trans*-(1) → *cis*-(2) → *trans*-(2) nur noch der Addukt-2,5-*trans*-diester, *trans*-(3), erhalten. Eine nachträgliche Stereoisomerisierung der Addukte (3) unter den Bedingungen der Reaktion und Aufarbeitung war nicht nachweisbar.

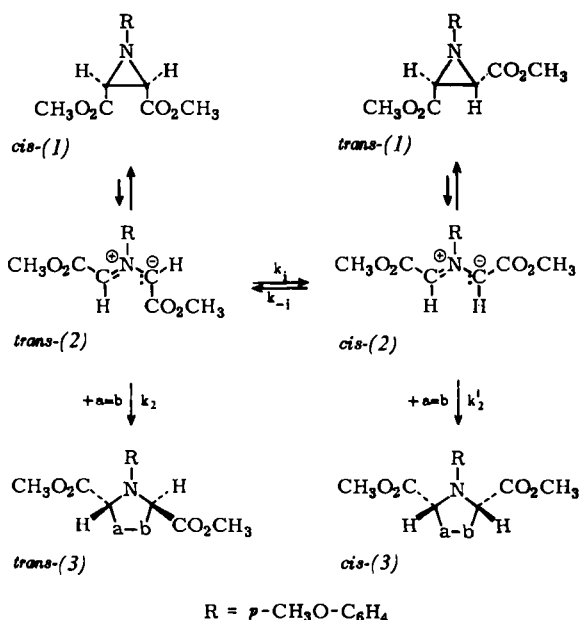


Tabelle 1. Sterischer Ablauf einiger Reaktionen von *cis*-(1) [über *trans*-(2)] und *trans*-(1) [über *cis*-(2)] mit Dipolarophilen bei 100 bis 140 °C [a].

Dipolarophil <i>a=b</i>	Aus <i>cis</i> -(1) [b] (3), Ausb. (%)	Aus <i>trans</i> -(1)	
		(3), Ausb. (%)	<i>trans</i> -(3): <i>cis</i> -(3)
Tetracyanäthylen	88	100	0:100
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	98	78	0:100
Azodicarbonsäure-diäthylester	96	78	6: 94
Mesoxalsäure-diäthylester	94	75	7: 93
Fumarsäure-dimethylester	100	93	9: 91
Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester	99	90	25: 75
Norbornen	86	98	45: 55
Cyclohexen	78	71	83: 17
Phenanthren		36	100: 0

[a] Die meisten Addukte (3) der Tabelle sind neu und ergaben korrekte Analysen.

[b] Das Verhältnis von *trans*-(3) zu *cis*-(3) betrug in allen Fällen 100:0.

Was ist die Ursache des auffallenden Phänomens? Wir vermuteten zunächst, daß das Gleichgewicht der Azomethin-ylide weitgehend aufseiten von *trans*-(2) liege, also $k_{-1} \gg k_1$ sei. Das Energieprofil der Ringöffnung und Isomerisierung^[2] vermag nun die Annahme eines energetischen Vorzugs von *trans*-(2) vor *cis*-(2) nicht zu stützen; somit müssen unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition, nämlich $k_2 > k'_2$, verantwortlich sein. Das Molekülmodell läßt eine kräftige van-der-Waals-Abstoßung und Rotations-einschränkung der *cis*-ständigen Estergruppen in *cis*-(3) erkennen. Möglicherweise leidet schon der Übergangszustand der Cycloaddition – hier befinden sich die Kohlenstoffatome von (2) zwischen *sp*²- und *sp*³-Hybridisierung – unter dieser Überlappung der Substituenten-Radien. Nur bei sehr aktiven Dipolarophilen bleibt k'_2 groß genug, um die Konkurrenz von k_{-1} auszuschalten.

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 29b]

[*] Prof. R. Huisgen, Dr. W. Scheer, Dipl.-Chem. H. Mäder und Dr. E. Brunn
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967).

[2] R. Huisgen, W. Scheer u. H. Mäder, Angew. Chem. 81, 619 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 8 (1969).

Zur Konfiguration eines *cis*-disubstituierten Azomethin-ylids

Von R. Huisgen und H. Mäder[*]

Die conrotatorische Ringöffnung des 1-(4-Methoxy-phenyl)-aziridin-*cis*-2,3-dicarbonsäure-dimethylesters^[1] zum Azomethin-ylid-*trans*-dicarbonsäureester ist strukturell eindeutig. Dagegen kann aus der Conrotation des *trans*-Isomeren (1) der Azomethin-ylid-dicarbonsäureester in der Hufeisen-Form (2) oder in der W-Form (3) hervorgehen. Die van-der-Waals-Spannung ist in der W-Form geringer, wenn man auf die Koplanarität des Methoxyphenyl-Restes mit dem planen Azomethin-ylid-System verzichtet.

Die Umsetzung von (1) mit Norbornen bei 100 °C erbrachte 98% eines Gemischs der *exo*-Addukte (5) und (7) im Verhältnis 55:45, deren Konfiguration sich aus den NMR-Spektren ergab^[2]. Die Hauptkomponente ist der *cis*-Diester (5) mit „abwärts“ gerichteten Ester-Gruppen. Der Bildung