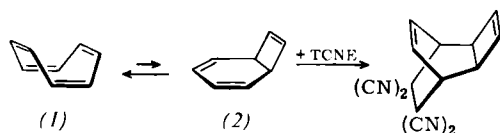


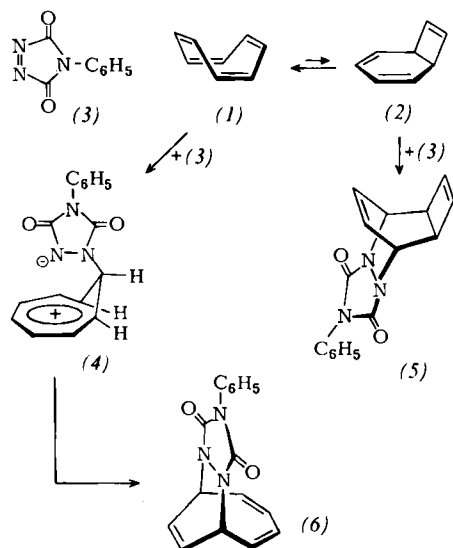
1,4-Cycloadditionen des *N*-Phenyl-azodicarbonsäure-imids an Cyclooctatetraen und dessen Halogenderivate

Von Rolf Huisgen, Will Elmar Konz und Ulrich Schnegg^[*]

Die Wannenkonfiguration des Cyclooctatetraens (1) hat eine maximale Konjugationsbehinderung der lokalisierten Doppelbindungen zur Folge; (1) bietet daher kein für die Diels-Alder-Reaktion geeignetes planares 1,3-Diensystem. Die Diels-Alder-Addukte mit Dienophilen^[1] leiten sich nicht nur formal vom Bicyclo[4.2.0]octatrien (2) ab. Eine kinetische Studie der Reaktion mit Tetracyanäthylen und anderen hochaktiven Dienophilen bewies, daß der Cycloaddition eine Valenztautomerisierung (1) → (2) vorausgeht^[2,3]; (2) verfügt über das erforderliche quasi-planare Diensystem.



N-Phenyl-azodicarbonsäure-imid (3) vereinigt sich mit (1), nicht nur zum „normalen“ Addukt (5)^[4], sondern auch zum direkten 1,4-Addukt (6) des Cyclooctatetraens^[5,6]. Für die Bildung von (5) muß die 27.4 kcal/mol^[3] betragende Aktivierungsenthalpie der Valenzisomerisierung (1) → (2) aufgebracht werden. Die 1,4-Cycloaddition an (1) dagegen läßt einen geringeren Temperaturkoeffizienten erwarten; sowohl die Mehrzentren-Diels-Alder-Reaktion als auch die zweistufige Reaktion über ein Zwitterion sollten große negative Aktivierungsentropien aufweisen. Drängt man in verdünnter Lösung die Reaktion von (3) mit



sich selbst^[7] zurück, dann entspricht die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung des NMR-analysierten Adduktgemischs der Erwartung (Tabelle 1). Bei 20°C

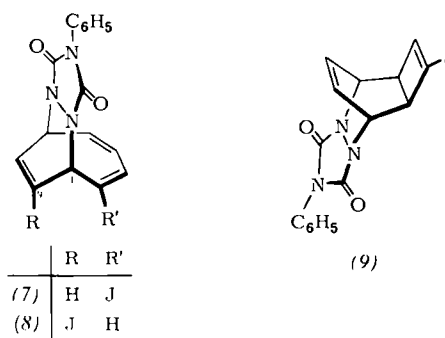
kommt die Bildung von (5) zum Erliegen; daß die Ausbeute an (6) annähernd gleich bleibt, ist darauf zurückzuführen, daß bei den langen Reaktionszeiten, die bei tiefer Temperatur erforderlich sind, ein größerer Teil des empfindlichen (3) der Zersetzung anheimfällt.

Tabelle 1. Ausbeuten der Cycloaddukte (5) und (6) bei der Reaktion von Cyclooctatetraen (0.04 M) mit *N*-Phenyl-azodicarbonsäure-imid (0.01 M) in Dioxan.

Temp. (°C)	Reaktionszeit	Ausb. (%) (5)	Ausb. (%) (6)	(5)/(6)
100	15 min	32	31	1.0
60	3 h	13	41	0.32
40	2 d	6	37	0.16
20	14 d	0	37	0.00

Nicht nur die dienophile^[4], sondern auch die elektrophile Aktivität von (3) übersteigt die des Tetracyanäthylens. Wir vermuten daher, daß die Cycloaddition von (3) an (1) über die Stufe des Homotropylium-Zwitterions (4) verläuft. Die Halogenierung von (1)^[8,9], die 1,4-Addition von *N*-Chlorsulfonyl-isocyanat^[10] oder die Bildung des cyclischen Sulfons mit SO₂·SbF₅^[11] erfolgen ebenfalls über Homotropylium-Zwischenstufen.

Während Fluor^[12] und Chlor-cyclooctatetraen^[13] mit (3) nur Addukte vom Typ (5) lieferten, erhält man aus Brom-cyclooctatetraen Addukte beider Typen^[13]. Gleiches gilt für Jod-cyclooctatetraen^[14], das mit 1.2 M (3) in Essigester bei 20°C in 4 Wochen 7.4% (7) und 4.2% (8), bei 80°C in 2 Std. dagegen 5.0% (7), 3.5% (8) und 13% (9) liefert; Hauptprodukt ist *N,N'*-Diphenyl-hydrazintetracarbonsäure-diimid, das aus 2 Molekülen (3) hervorgeht^[7].



Die Addukte (7) bis (9) wurden durch Dickschichtchromatographie getrennt und durch NMR-Doppelresonanz strukturell analysiert.

Eingegangen am 2. Juni 1972 [Z 660a]

[*] Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. W. E. Konz und Dipl.-Chem. U. Schnegg
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstr. 23

[1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[2] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

[3] R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche u. H. Seidl, Chem. Soc. (London) Spec. Publ. 19, 3 (1965).

[4] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani u. I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. C 1967, 1905.

[5] A. B. Evin, R. D. Miller u. G. R. Evanega, Tetrahedron Lett. 1968, 5863.

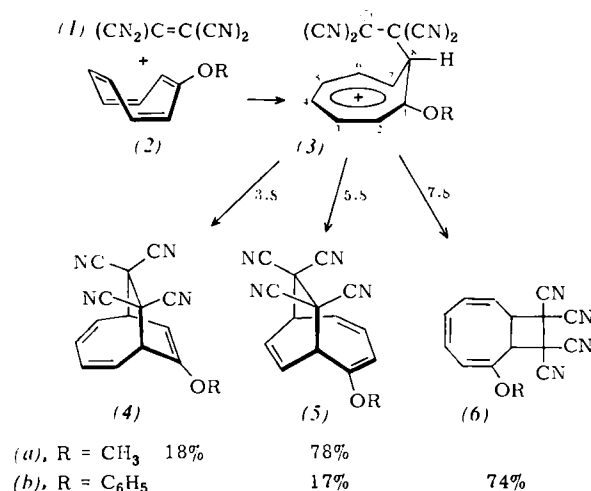
- [6] Versuche von W. E. Konz, München 1968.
 [7] E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt u. R. Huisgen, Chem. Ber. 104, 1562 (1971).
 [8] R. Huisgen, G. Boche u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3345 (1967).
 [9] R. Huisgen u. J. Gasteiger, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
 [10] L. A. Paquette, J. R. Malpass u. T. R. Barton, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4714 (1969).
 [11] J. Gasteiger u. R. Huisgen, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
 [12] G. Schröder, G. Kirsch, J. F. M. Oth, R. Huisgen, W. E. Konz u. U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2405 (1971).
 [13] R. Huisgen, W. E. Konz u. G. E. Gream, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4105 (1970).
 [14] Darstellung: J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2412 (1971).

1,4-Cycloadditionen des Tetracyanäthylens an Methoxy- und Phenoxy-cyclooctatetraen

Von Johann Gasteiger und Rolf Huisgen^[*]

Bei der Diels-Alder-Reaktion beobachtet man eine um 6 Zehnerpotenzen zunehmende Dienophil-Aktivität in der Folge Maleinanhydrid, Tetracyanäthylen (1) und *N*-Phenyl-azodicarbonsäure-imid^[1]. Diese Reihenfolge entspricht derjenigen steigender Elektrophilie.

Cyclooctatetraen reagiert mit Maleinanhydrid und (1) ausschließlich über das quasi-planare Diensystem des valenztautomeren Bicyclo[4.2.0]octatriens^[2]. Mit *N*-Phenyl-azodicarbonsäure-imid tritt daneben noch eine direkte 1,4-Addition auf, vermutlich über eine Homotropylium-Zwischenstufe^[3]. Erhöht man nun die Elektronendichte des Cyclooctatetraens durch eine Methoxy- oder Phenoxy-Funktion, dann kommt es schon mit Tetracyanäthylen, nicht aber mit Maleinanhydrid, zur 1,4-Anlagerung an den vierfach ungesättigten achtgliedrigen Ring. Die Homotropylium-Zwischenstufe (3) wird durch die Ätherfunktion zusätzlich stabilisiert.

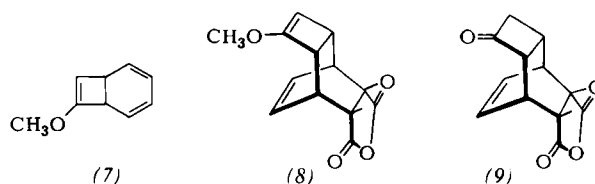


Bei der Reaktion von Methoxy-cyclooctatetraen (2a)^[4] mit (1) in Benzol (15 Stunden bei 20°C) gelangt man zu einem Cycloadduktgemisch, das laut NMR-Analyse (4a) und (5a) im Verhältnis 20:80 enthält. Die fraktionierende Kristallisation liefert die im Formelschema angegebenen

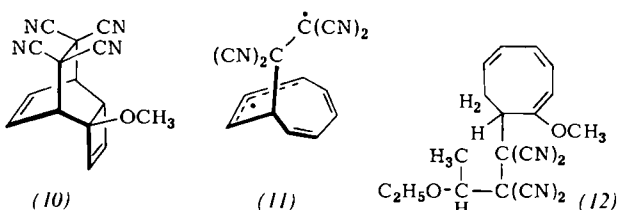
[*] Dr. J. Gasteiger und Prof. Dr. R. Huisgen
 Institut für Organische Chemie der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23

Ausbeuten. Analoges gilt für die 40-stündige Umsetzung des Phenoxy-cyclooctatetraens (2b)^[4] mit (1); hier bildet sich vornehmlich (6b) mit seinem viergliedrigen Ring.

Alle Addukte wurden NMR-spektroskopisch analysiert. Doppelresonanzmessungen bei 100 MHz sowie Spintickling machten alle τ - und J-Werte zugänglich und ermöglichten deren zweifelsfreie Zuordnung. Die Iteration der mit dem Computer-Programm LAME^[5] berechneten Spektren diente der Simulation der experimentellen Spektren und der Präzisierung der Parameter.



Maleinanhydrid reagiert mit (2a) nur über das Valenztautomere (7). Nach 40 Stunden bei 70°C in Benzol isoliert man 99% (8), das schon in feuchtem Essigester zu (9), früher aus Cyclooctatrienon und Maleinanhydrid erhalten^[6], hydrolysiert.



Die Bestrahlung des Addukts (5a) in Äther mit der Quecksilber-Hochdrucklampe im Glasgefäß führt zu 37% Methoxy-cyclooctatetraen (2a), 44% des tricyclischen Addukt-Isomeren (10) und 6.5% der Verbindung (12), in der das Addukt formal eine Molekel Diäthyläther aufgenommen hat. Auch die Strukturen (10) und (12) wurden mit Hilfe der 100-MHz-NMR-Spektren durch Entkopplungsexperimente geklärt.

Die Photolyse von (5a) zu (2a) ist als Cycloreversion des Typs [6+2] von S_1 aus symmetrie-erlaubt; auch die Spaltung von (11) könnte zu (2a) führen. Die disrotatorische Cyclisierung des 1,3-Diensystems in (5a) zum Cyclobuten-Ring in (10) ist vom S_1 -Zustand aus erlaubt. Das Äther-Addukt (12) könnte über das Biradikal (11) entstehen.

Eingegangen am 2. Juni 1972 [Z 660b]

- [1] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964); J. Sauer u. B. Schröder, ibid. 100, 678 (1967).
 [2] R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).
 [3] R. Huisgen, W. Konz u. U. Schnegg, Angew. Chem. 84, 765 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).
 [4] J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz u. U. Schnegg, Chem. Ber. 104, 2412 (1971).
 [5] C. W. Haigh, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 4, 311 (1971).
 [6] A. C. Cope, S. F. Schaeren u. E. R. Trumbull, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1096 (1954).