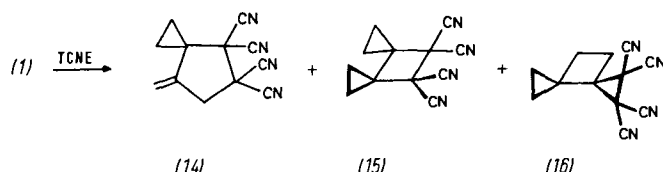
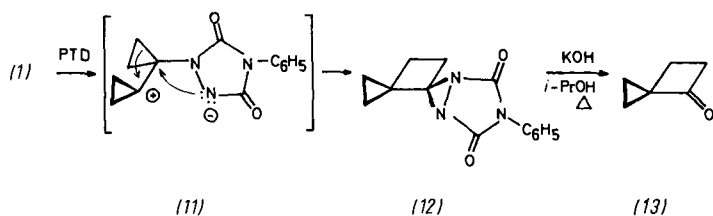
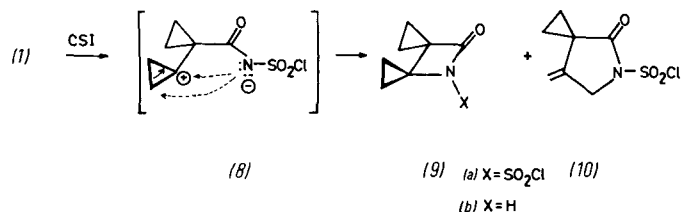


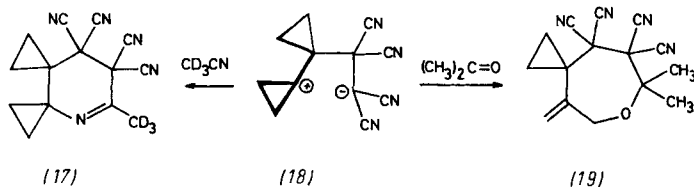
riert unter den Reaktionsbedingungen wieder zu einem Gemisch von $78 \pm 3\%$ (4) und $22 \pm 3\%$ (5). Auch Chlor- und Dichlorketen^[4] reagieren in dieser Weise zu den [2+2]-Cycloaddukten (6) bzw. (7) (siehe Tabelle 1).

Das für [2+2]-Cycloadditionen an Olefine bekannte Chlorsulfonylisocyanat (CSI)^[5] ergibt mit (1) bei -78 bis $+20^\circ\text{C}$ dagegen nur wenig (15%) β -Lactam (9a); Hauptprodukt (85%) ist das γ -Lactam (10a) (siehe Tabelle 1). Dieser Befund ist am besten mit der Annahme eines intermediären 1,4-Zwitterions (8) zu erklären, das vorwiegend unter Cyclopropyl-Allyl-Öffnung des kationischen Endes cyclisiert. Auch 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion^[6] (PTD) reagiert mit (1) schnell bei 0°C , überraschenderweise jedoch anders als



CSI: Als einziges Produkt wird das Diaziridinderivat (12) isoliert (83%). Offenbar findet hier die Cyclisierung der Zwischenstufe (11) erst nach oder gleichzeitig mit einer Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Ringerweiterung statt. Bei der alkalischen Hydrolyse bildet (12) nicht das zu erwartende Diaziridin, sondern unter Abspaltung der gesamten Urazolgruppe das Spiro[2.3]hexan-4-on (13)^[7].

Mit Tetracyanethylen (TCNE) in Benzol setzt sich (1) zwar nur unter Sauerstoffausschluß um, doch wurden mit diesem Reagens alle drei Additionstypen realisiert, wie die isolierten Produkte (14) (56%), (15) (22%) und (16) (22%) zeigen. Das dabei offenbar auftretende 1,4-Zwitterion (18) ließ sich mit CD₃CN zu (17) abfangen^[8], das ein Dispirosystem mit einem Sechsring und einer unumgelagerten Bicyclopropylgruppierung enthält; mit Aceton dagegen wurde das Abfangprodukt (19) mit siebengliedrigem Ring gebildet. Noyori et al.^[9] haben dagegen bei der Cycloaddition von TCNE an



ein Methylencyclopropan wegen des sehr geringen Lösungsmiteleinflusses eine 1,4-zwitterionische Zwischenstufe für unwahrscheinlich gehalten.

Eingegangen am 30. Oktober 1979 [Z 444]

- [1] D. Kaufmann, A. de Meijere, Angew. Chem. 85, 151 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 159 (1973).
- [2] a) A. H. Schmidt, U. Schirmer, J.-M. Conia, Chem. Ber. 109, 2588 (1976); b) W. Weber, A. de Meijere, Synthesis, im Druck.
- [3] Der Einfluß von Lösungsmitteln auf den sterischen Verlauf und die Geschwindigkeit der Reaktion wurde bisher nicht untersucht.
- [4] Erzeugt aus Dichlor- bzw. Trichloracetylchlorid und Zink nach D. A. Bak, W. T. Brady, J. Org. Chem. 44, 107 (1979).
- [5] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 172 (1968).
- [6] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1962, 615.
- [7] J. M. Denis, P. L. Percec, J. M. Conia, Tetrahedron 33, 399 (1977).
- [8] Zum Abfangen von 1,4-Zwitterionen vgl. R. Schug, R. Huisgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 60.
- [9] R. Noyori, H. Hayashi, M. Katô, J. Am. Chem. Soc. 93, 4949 (1971).

Cyclophane als Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen^[1]

Von Aboul Fetouh Murad, Jürgen Kleinschroth und Henning Hopf^[1*]

Professor Virgil Boekelheide zum 60. Geburtstag gewidmet

Nichtanellierte Arene gehen normalerweise keine Cycloadditionsreaktionen ein; beispielsweise beteiligen sie sich in Diels-Alder-Additionen nicht als Dienkomponenten. Um die Reaktionsträgheit zu überwinden, die den „aromatischen Charakter“^[2] dieser Kohlenwasserstoffe widerspiegelt, muß die Gesamtreaktion aktiviert werden. Das kann auf der Dienophil-Seite durch besonders reaktive Dienophile, erhöhte Temperatur und/oder Lewisäure-Katalysatoren^[3] geschehen, auf der Dien-Seite durch den Einbau überbrückender Strukturelemente in die Arene^[3,4].

Im vorliegenden ersten Vergleich des chemischen Verhaltens von [2_n]Cyclophanen zeigen wir, daß sich die Cycloadditionsfreudigkeit benzoider Arene durch Verklammerung so stark steigern läßt, daß sie diejenigen von Polyolefinen zu gleichen beginnt: Formal verhalten sich derartige Moleküle wie Cyclohexatrien-Derivate.

Zur Bestimmung ihrer Dienaktivität wurden die Phane (1)–(5) in Benzol (innerer Standard) mit den unterschiedlich reaktiven Dienophilen (6)–(11) umgesetzt (Tabelle 1).

Wie die Reaktion der Phane (1), (2) und (3) mit dem Dienophil (6) lehrt, sind Additionsneigung und Verklammerungsgrad einander proportional, vorausgesetzt, das Phan enthält mindestens ein Paar *p*-ständiger Wasserstoffatome. Daß die Isomere (4) und (5), die sich in ihrer Spannungsenergie von (3) kaum unterscheiden dürften, unter vergleichbaren Bedingungen nicht cycloaddieren, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß das Dienophil die Phane von „außen“ angreifen muß und die Substituenten an den Kohlenstoffatomen der Benzolringe beim Übergang von der sp²- zur

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. J. Kleinschroth, A. F. Murad, M. Sc. Institut für Organische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg
Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Tabelle 1. Diels-Alder-Additionen [5] mit mehrfach überbrückten Cyclophanen in Benzol, k. R.: keine Reaktion.

Dien \ Dienophil	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (6)	20 °C, 138 h, 99% (1:2-Addukt)	20 °C, 3 h, 79% (1:1-Addukt); 20 °C, 24 h, 65% (1:2-Addukt)	20 °C, 3 min, 100%	20 °C, 24 h, k. R.	20 °C, 24 h, k. R.
Tetracyanethylen (7)	100 °C, 15 h, π -Komplex; 165 °C (in Toluol), 13 h, k. R.	20 °C, 20 h, 59% (1:1-Addukt) + 26% π -Komplex		20 °C, 20 h, π -Komplex	100 °C, 15 h, π -Komplex
Maleinsäureanhydrid (8)	180 °C (in Toluol), 37 h, k. R.	100 °C, 10 h, 53% (1:1-Addukt)		100 °C, 16 h, k. R.	100 °C, 17 h, k. R.
Dicyanacetylen (9)	120 °C, 32% (1:1-) + 39% (1:2-Addukt); 170 °C, 72% (1:2-Addukt) [6]	20 °C, 14 d, 78% (1:1-Addukt); 81 °C, 24 h, 30% (1:2-Addukt)			
Acetylendicarbon-säuredimethylester (10)	k. R. bei erhöhter Temp. [7]	170 °C, 1 h, 61% (1:1-Addukt) [7]			170 °C, 1 h, k. R.
Maleinsäuredimethylester (11)	165 °C, 13 h, k. R.	100 °C, 10 h, k. R.			

sp³-Hybridisierung nach innen verlagert werden. Solange es sich bei den Substituenten um Wasserstoffatome handelt – wie bei (1) bis (3) – bietet das Molekülinnere offenbar genügend Platz. Bei (4) oder (5) (und wahrscheinlich auch bei noch höher verklammerten Phanen) müßten jedoch die mehr Raum beanspruchenden Methylengruppen der Brücken nicht nur nach innen bewegt, sondern auch stark aufeinandergepreßt werden. Diese Anforderungen können die beiden Moleküle nicht erfüllen.

Weniger reaktive Dienophile verhalten sich gegenüber (1)–(5) ähnlich wie 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (6) (Tabelle 1); das Cyclophan (2) bildet selbst mit Acetylendicarbon-säuredimethylester (10) (der ca. 10⁶mal weniger reaktiv als (6) ist^[8]) das 1:1-Addukt^[7]. Erst Maleinsäuredimethylester (11) (der ca. 70mal weniger reaktiv als (10) ist^[9]), reagiert nicht mehr. Mit Tetracyanethylen (7) konnte nur (2) zu einem (thermisch labilen) Addukt umgesetzt werden, in den anderen Fällen bilden sich π -Komplexe, die beim Erwärmen in die Edukte zerfallen.

Daß schließlich die hohe Dienreaktivität von (1)–(3) nicht lediglich durch den aktivierenden Effekt von Alkylsubstituenten hervorgerufen wird, zeigen Kontrollexperimente mit den „Hälften“ dieser Moleküle: *p*-Xylol, 1,2,4-Trimethylbenzol und Durol haben nach 52 d bei Raumtemperatur nicht mit (6) reagiert.

Eingegangen am 2. Juli,
ergänzt am 31. Oktober 1979 [Z 446]

[1] Cyclophane, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Ho 534/16), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem van't-Hoff-Fonds unterstützt. – 10. Mitteilung: J. Klein-schroth, H. Hopf, Angew. Chem. 91, 336 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 329 (1979).

[2] G. Maier, Chemie Unserer Zeit 9, 131 (1975).

[3] Literaturzusammenfassung bei S. Seltzer, Adv. Alicycl. Chem. 2, 1 (1968); J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 221 (1966).

[4] K.-L. Noble, H. Hopf, M. Jones, Jr., S. L. Kammula, Angew. Chem. 90, 629 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 602 (1978).

[5] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.

[6] E. Ciganek, Tetrahedron Lett. 1967, 3321.

[7] D. J. Cram, E. A. Truesdale, J. Am. Chem. Soc. 95, 5825 (1973).

[8] J. Sauer, B. Schröder, Chem. Ber. 100, 678 (1967); M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupta, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1975, 1325.

[9] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, Chem. Ber. 97, 3183 (1964).

Acetaldehyd als Hauptprodukt der Oxidation von Ethylenoxid an einem Silberkontakt^[**]

Von Günther Prauser, Guillermo Fischer und Kurt Dialer^[*]
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Direktoxidation von Ethylen zu Ethylenoxid an Silberkontakten entsteht Acetaldehyd höchstens in Spuren. In Abwesenheit von Sauerstoff oder bei Sauerstoffunter-schuß reagiert Ethylenoxid an Silber allerdings teilweise auch zu Acetaldehyd^[1,2]; so wurde z. B. für vollständigen Ethylenoxidsatz bei 200 °C ohne Sauerstoff in der Gasphase ein Produktverhältnis von CH₃—CHO:C₂H₄:CO₂ = 3:1:1.2 gefunden^[2]. Bei Sauerstoffüberschuß ist dagegen bei 200–320 °C nur die Totaloxidation von Ethylenoxid zu CO₂ und H₂O beobachtet worden^[1–3].

Wir haben die Kinetik der Oxidation von Ethylenoxid in einem Kreislaufreaktor zwischen 190 und 300 °C mit dem Ziel studiert, die unerwünschte Nachverbrennung von Ethylenoxid bei der Direktoxidation von Ethylen isoliert zu erfassen, um ein Modell der Gesamtreaktion formulieren zu können. Dabei stellten wir überraschend fest, daß an einem unmodifizierten Silberkontakt^[4] selbst bei sehr hohem Sauerstoffüberschuß (Molverhältnis O₂:C₂H₄O bis 50:1) Acetaldehyd als Hauptprodukt mit einer Selektivität bis zu 70% gebildet wird. Außerdem entstehen CO₂, H₂O und weitere Nebenprodukte, von denen Essigsäure und Crotonaldehyd identifiziert wurden.

Als Beispiel sind in Abbildung 1 die Ausbeuten von Acetaldehyd (*A*_{AcH}) und Kohlendioxid (*A*_{CO₂}) sowie die aus dem Bilanzdefizit (*U*_{EO} – *A*_{AcH} – *A*_{CO₂}) errechnete Ausbeute der übrigen Nebenprodukte (*A*_{NP}) über der modifizierten Verweilzeit τ^* aufgetragen (*U*_{EO} = Ethylenoxidsatz). Bei dieser Versuchsreihe betrug die Reaktionstemperatur 270 °C.

[*] Prof. Dr. K. Dialer, Dr. G. Prauser
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. G. Fischer
jetzt Fraunhofer-Gesellschaft IPA
D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Buchner-Forschungsstiftung unterstützt.