

Rolf Huisgen, Leander A. Feiler¹⁾ und Gerhard Binsch²⁾

Cycloadditionen der Ketene, V³⁾

Stereospezifische Cyclobutanon-Bildung aus Ketenen mit *cis-trans*-isomeren Vinyläthern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. April 1969)

Diphenyl- und Dimethylketen vereinigen sich mit *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläther in hoher Ausbeute zu diastereomeren Cyclobutanon-Derivaten, deren Struktur NMR-spektroskopisch gesichert wird. Für Dimethylketen läßt sich die Stereospezifität zu >99% nachweisen. Die Konkurrenzkonstanten von *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläther gegenüber den beiden Ketenen betragen 170 und 60. Die Bedeutung der Stereospezifität als mechanistisches Kriterium und die Vereinbarkeit der 2+2-Mehrzentren-Cycloadditionen der Ketene mit den Orbitalsymmetrie-Regeln werden diskutiert.

Im Rahmen der mechanistischen Diskussion über Ein- und Zweistufenprozesse bei Cycloadditionen kommt dem sterischen Ablauf besondere Bedeutung zu. Wir berichteten über stereospezifische Cyclobutanon-Bildungen aus Diphenylketen und *cis*- bzw. *trans*-Buten-(2)⁴⁾. Zwar ließ sich dort keine wechselseitige Beimischung der diastereomeren Cycloaddukte NMR-spektroskopisch erkennen; die Nachweisgrenzen in künstlichen Mischungen waren mit 4% bzw. 6% jedoch recht hoch. Als analytisch weit günstiger erwiesen sich die Cycloaddukte an *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläther.

A. Diphenylketen und *cis*- bzw. *trans*-Propenyl-propyläther⁵⁾

Die *cis-trans*-Isomeren dieses Vinyläthers wurden in gaschromatographischer Reinheit eingesetzt. Die Umsetzung des *Diphenylketens* (1) mit dem *cis*-Propenyl-propyläther (2) in Äther war nach 1 Stde. bei Raumtemperatur beendet und gab 88% des öligen Cyclobutanons 3 mit infraroter Carbonylschwingung bei 1776/cm. In Acetonitril bei 0° wurde 3 quantitativ erhalten. Die viel langsamere Vereinigung von 1 mit dem *trans*-Propenyl-propyläther (4) war erst nach 7 Tagen abgeschlossen und erbrachte nach Entfernung von etwas Diphenylketen-Dimerem 86% des kristallinen

¹⁾ Aus der Dissertat. L. A. Feiler, Univ. München 1967.

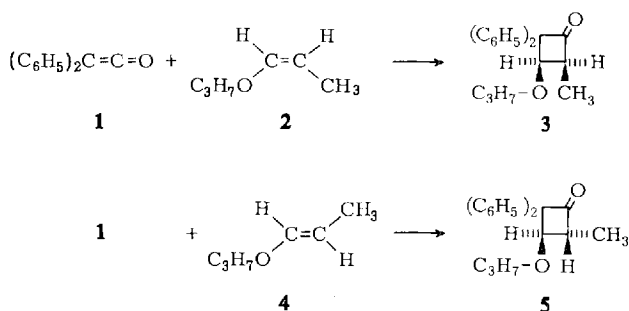
²⁾ Versuche G. Binsch, München 1963.

³⁾ IV. Mitteil.: R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. 102, 3444 (1969), vorstehend.

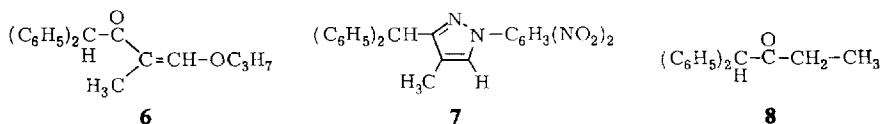
⁴⁾ R. Huisgen und L. A. Feiler, Chem. Ber. 102, 3391 (1969).

⁵⁾ Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).

trans-Addukts **5** mit C=O-Bande bei 1780/cm. Die NMR-Spektren der Rohaddukte waren verschieden und verrieten keine Verunreinigungen von **3** durch **5** und umgekehrt.



Daß sich die Propoxyxy-Gruppe in der 3-Stellung der Cyclobutanone **3** und **5** befindet, ließ die strukturelle Sicherung zahlreicher Vinyläther-Addukte⁶⁾ erwarten. Eine Bestätigung bot der Übergang beider Addukte in siedendem Xylol in das ringgeöffnete ungesättigte Keton **6** in 78proz. Ausbeute. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) lehrte das Dublett bei τ 8.21, daß sich die Methylgruppe am Vinylkohlenstoff befindet; das 1H-Quadruplett bei 2.46 zeigt die Long range-Kopplung des Vinylprotons mit dem Methylwasserstoff. In der starken IR-Bande bei 1620/cm fallen wohl C=O- und C=C-Absorption des β -Acyl-vinyläthers **6** zusammen. Während **6** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum Pyrazol **7** zusammentrat, lieferte die saure Hydrolyse 1,1-Diphenylbutanon-(2) (**8**), das mit dem Präparat unabhängiger Synthese identisch ist.

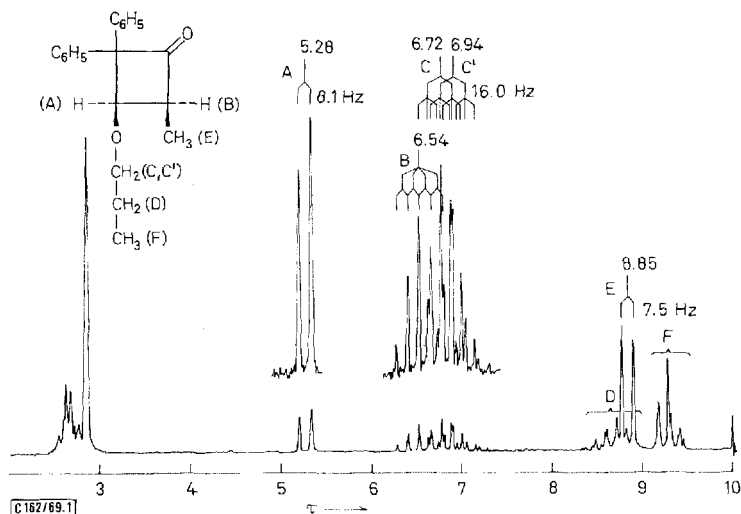


Die NMR-Spektren (Abbild. 1 und 2) lassen den Schluß zu, daß die konfigurative Beziehung der geometrisch-isomeren Vinyläther in den Addukten **3** und **5** erhalten blieb. Mit $J_{3,4(\text{cis})} = 8.1$ Hz ist die *cis*-Kopplung der tert.-Protonen in **3** nur wenig größer als $J_{3,4(\text{trans})} = 7.0$ Hz in **5**; es fehlt nicht an Warnungen, auf die Unterschiede von *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten in Cyclobutanen allein konfigurative Aussagen zu gründen⁷⁾. Überzeugender ist der Einfluß des 4-Methyls auf die chemische Verschiebung des 3-H. In Ringverbindungen verschiebt eine Methylgruppe das Signal eines *cis*-vicinalen Protons nach höherem, das eines *trans*-vicinalen nach tieferem Feld⁸⁾. Damit übereinstimmend erscheint das 3-H in **3** bei τ 5.28 und in **5** bei 5.58. Im übrigen entsprechen die NMR-Spektren von **3** und **5** der Erwartung; in **3** bietet die magnetische Nichtäquivalenz der O-CH₂-Protonen eine zusätzliche Komplikation.

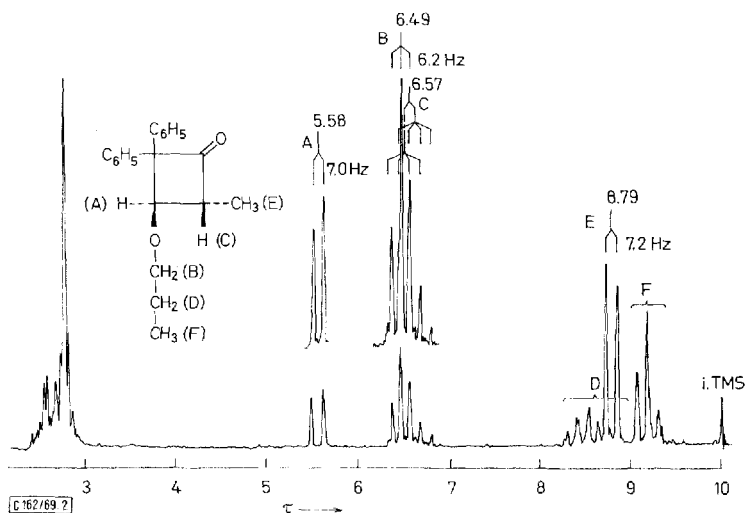
⁶⁾ R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. **102**, 3405 (1969).

⁷⁾ I. Fleming und D. H. Williams, Tetrahedron [London] **23**, 2747 (1967).

⁸⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).



Abbild. 1. NMR-Spektrum des *cis*-3-Propyloxy-4-methyl-2,2-diphenyl-cyclobutanons-(1) (3) bei 60 MHz in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard

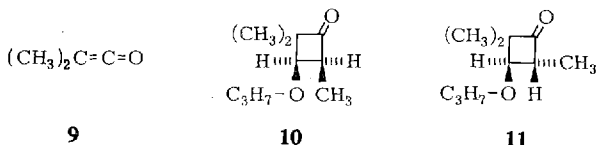


Abbild. 2. NMR-Spektrum des *trans*-3-Propyloxy-4-methyl-2,2-diphenyl-cyclobutanons-(1) (5) bei 60 MHz in CDCl_3

Wie oben erwähnt, wurden 3 und 5 innerhalb der NMR-Nachweisgrenze stereospezifisch gebildet. Allerdings erwies sich diese Grenze in den Spektren künstlicher Mischungen der Addukte 3 und 5 als relativ hoch. Erst 3.8% 5 in 3 und 2.5% 3 in 5 wurden einwandfrei erkannt. Wir können daher lediglich sagen, daß die Stereospezifität der Cycloadditionen besser als 96.2 bzw. 97.5% sein muß. Das Solvens scheint den sterischen Ablauf nicht zu beeinflussen. Im *cis*-Addukt 3, aus 1 und 2 in *Acetonitril* erhalten, war 5 ebenfalls nicht erkennbar.

B. Dimethylketen und *cis*- bzw. *trans*-Propenyl-propyläther^{5,9)}

Auch in den Versuchen mit *Dimethylketen* (**9**) zeigte die Entfärbungsgeschwindigkeit, daß der *cis*-Äther **2** der *trans*-Verbindung **4** als Ketenophil überlegen ist. Aus **9** und **2** ohne Solvens erhielt man nach 2 Stdn. 89% *cis*-Addukt **10**, während aus **9** und überschüssigem *trans*-Vinyläther **4** nach 5 Tagen 60% des *trans*-3.4-disubstituierten Cyclobutanons **11** neben 27% 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3) isoliert wurden. Die Dimerisation von **9** konkurriert also bereits mit der Cycloaddition an das Ketenophil. Carbonylschwingungen bei 1776 bzw. 1772/cm zeigten die Unversehrtheit des 4gliedrigen Ringes.



Daß **10** und **11** die Säule des analytischen Gaschromatographen unzersetzt passieren, ermöglichte die Ausbeutebestimmung mit Anisol als mitgeführtem Standard. Auch war die gaschromatographische Reinheitskontrolle der NMR-analytischen überlegen. In künstlichen Gemischen wurden 1.2% **11** in **10** und 0.8% **10** in **11** noch erkannt. Das Fehlen wechselseitiger Beimischung in den Rohaddukten wies also auf eine Stereospezifität der Addition, die besser als 99% war.

Für die konfigurative Zuordnung von **10** und **11** aus den NMR-Spektren (Abbild. 3 und 4) ließen sich die gleichen Kriterien heranziehen, die oben für **3** und **5** benutzt wurden. Die Zuordnung der Signale im gedehnten Bereich von τ 6–7 ist widerspruchsfrei und wird durch die Integration gestützt.

Im Anschluß an unsere vorläufige Mitteilung⁵⁾ berichteten *Martin, Goodlett* und *Burpitt*¹⁰⁾ über stereospezifische Cycloadditionen von **9** an *cis*- und *trans*-1-Butenyl-äthyläther. Daß die *cis-trans*-isomeren Äther nicht rein eingesetzt wurden, erschwert den Rückschluß ebenso wie das Fehlen von Angaben über die Nachweisgrenze der diastereomeren Cyclobutanone. Daß eine Mischung aus 88% *cis*- und 12% *trans*-Butenyl-äthyläther mit **9** nur *cis*-Addukt (69%) gab, zeigt wieder die raschere Addition des *cis*-Isomeren. Mit einem 97proz. *trans*-Äther lieferte **9** 38% *trans*-Addukt und 5% *cis*-Addukt neben 57% **9**-Dimerem. Ähnlich wie bei **10** und **11** waren auch $J_{3,4}$ für *cis*- und *trans*-Addukt mit 8.0 und 6.9 Hz nur wenig verschieden.

Montaigne und *Ghosez*¹¹⁾ beschrieben stereospezifische *in situ*-Cycloadditionen des Dichlorketens an *cis*- und *trans*-Cycloocten; die wechselseitige Verunreinigung betrug <1%, wenn reduktiv aufgearbeitet wurde.

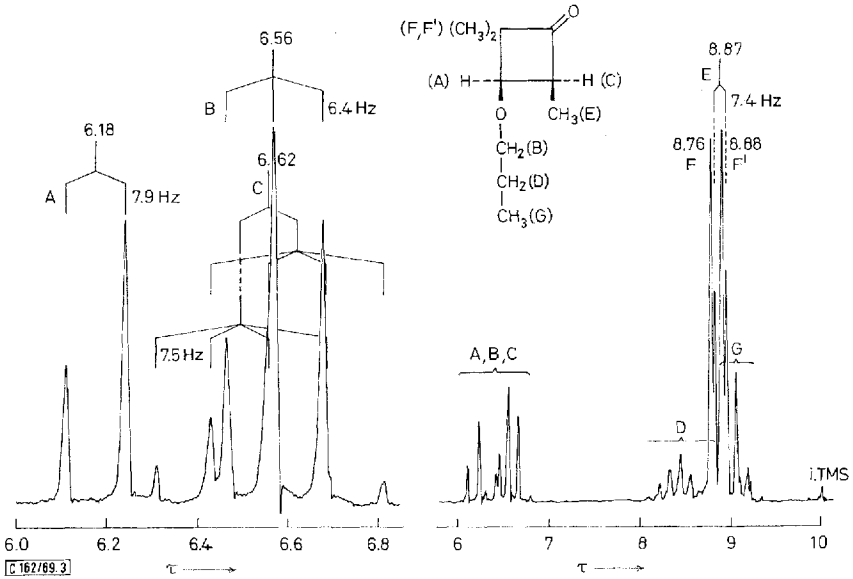
C. Relative Additionsgeschwindigkeiten des *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläthers

Ließ man ein Gemisch von 5.4% *cis*- und 94.6% *trans*-Propenyl-propyläther um *Diphenylketen* konkurrieren, wurden 99.2% eines Adduktgemischs isoliert, das **3** (*cis*) und **5** (*trans*) im 87.7:12.3-Verhältnis enthält. Hieraus und aus der Änderung der

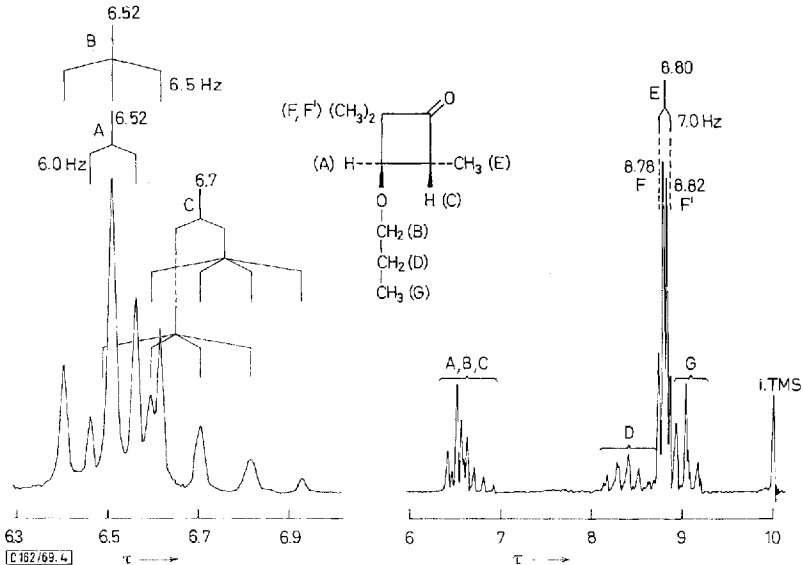
⁹⁾ Vorläuf. Mitteil.: *G. Binsch, L. A. Feiler* und *R. Huisgen*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 4497.

¹⁰⁾ *J. C. Martin, V. W. Goodlett* und *R. D. Burpitt*, *J. org. Chemistry* **30**, 4309 (1965).

¹¹⁾ *R. Montaigne* und *L. Ghosez*, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 221 (1968).



Abbild. 3. NMR-Spektrum des 3c-Propyloxy-2.2.4r-trimethyl-cyclobutanons-(I) (10) in CDCl₃ bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard



Abbild. 4. NMR-Spektrum des 3r-Propyloxy-2.2.4r-trimethyl-cyclobutanons-(I) (11) in CDCl₃ bei 60 MHz

cis:*trans*-Vinyläther-Zusammensetzung errechnete sich mit $k_2(cis)/k_2(trans) = 172 \pm 20$ ein ungewöhnlich hoher Vorzug des *cis*-Isomeren in der ketenophilen Aktivität. In analogen Konkurrenzversuchen um *Dimethylketen* ergab sich $k_2(cis)/k_2(trans) = 60 \pm 10$ (Tab. 2, S. 3474).

Diese Vorrangstellung des *cis*-Propenyl-propyläthers bei der Ketten-Addition ist insofern erstaunlich, als bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen¹²⁻¹⁴⁾ sowie bei *Diels-Alder*-Reaktionen¹⁵⁾ stets die *trans*-1,2-disubstituierten Äthylene rascher reagieren als die *cis*-Isomeren. Die sterische Mesomeriehinderung der *cis*-Verbindungen und die steigende *van der Waals*-Pressung der *cis*-Substituenten im Zuge der Cycloaddition machte man für dieses Phänomen verantwortlich. Allerdings wurde nur an einem Beispiel, nämlich 4-Nitro-phenylazid, die Konkurrenzkonstante von *trans*- und *cis*-Propenyl-propyläther bestimmt; sie betrug nur 1,07¹⁶⁾.

Warum findet man für die ketenophile Aktivität *cis* > *trans*? Der Effekt scheint allgemeiner Natur zu sein, da die präparative Erfahrung über die Anlagerung des Diphenylketens an *cis*- und *trans*-Buten-(2)⁴⁾ in die gleiche Richtung wies; in *cis*-Buten hatte **1** nach 3 Tagen ausgereagert, während in *trans*-Buten nach 3 Monaten noch unverbrauchtes **1** vorhanden war. Die Ursache ist nicht klar. Die langwellige Absorptionsbande des *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläthers liegt bei 216,5 bzw. 216,4 nm an der Grenze des Quarzultravioletts; eine sterische Mesomeriehinderung im *cis*-Isomeren ist fraglich. Die Änderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel bei der Cyclobutanon-Bildung sind solcher Art, daß eine eventuelle *van der Waals*-Repubulsion der *cis*-Substituenten im Zuge der Cycloaddition abnimmt.

Bei den wenigen bekannten Beispielen von Reaktionen über 4- oder 3gliedrige cyclische Übergangszustände zeigen *cis*- und *trans*-disubstituierte Äthylene geringere Unterschiede. In den Cycloadditionen des 1,1-Dichlor-2,2-difluor-äthylens an geometrisch isomere Hexadiene-(2,4) reagiert die *cis*- 2,5 mal rascher als die *trans*-Doppelbindung¹⁷⁾. Disiamylboran wird von *cis*-Alkenen 2,5- bis 9,5 mal rascher aufgenommen als von den *trans*-Isomeren¹⁸⁾. Bei der Bromierung — wohl über einen 3gliedrigen Ring als Übergangszustand — fand man $k_{cis}/k_{trans} = 1,6-8,2$ für Dialkyl-¹⁹⁾ und 2,5 — 4,2 bei Diaryläthylenen²⁰⁾.

D. Stereospezifität als mechanistisches Kriterium

Die *cis*-Stereospezifität ist notwendig, aber nicht hinreichend, um Cycloadditionen den Charakter einstufiger Mehrzentren-Reaktionen zuzuweisen. Größer ist die Beweiskraft *fehlender* Stereospezifität, um den Mehrzentren-Charakter *auszuschließen*.

Es gilt daher, die stereospezifischen Ketten-Cycloadditionen mit mechanistisch schon gesicherten 2+2-Cycloadditionen zu vergleichen. Bei Cycloadditionen des 1,1-Dichlor-2,2-difluor-äthylens an *cis-trans*-isomere Hexadiene-(2,4) beobachteten *Montgomery*, *Schueller* und *Bartlett*²¹⁾ eine erhebliche Durchbrechung der Stereospezifität. Die Produktgemische ließen auf die Rotation um die ehemalige Doppelbindung in

¹²⁾ R. Huisgen, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, Z. Naturforsch. **17b**, 203 (1962).

¹³⁾ Übersicht: R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742, 749 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633, 640 (1963).

¹⁴⁾ D. G. Williamson und R. J. Cvetanovicz, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4248, 3668 (1968).

¹⁵⁾ J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Z. Naturforsch. **17b**, 206 (1962).

¹⁶⁾ R. Huisgen und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1153 (1965).

¹⁷⁾ P. D. Bartlett und L. K. Montgomery, J. Amer. chem. Soc. **86**, 628 (1964).

¹⁸⁾ H. C. Brown und A. W. Moerikofer, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3417 (1961).

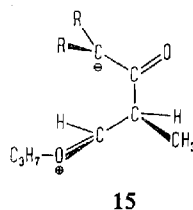
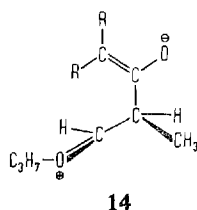
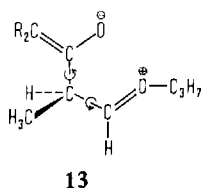
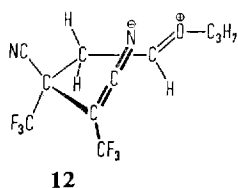
¹⁹⁾ J. E. Dubois und G. Mouvier, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 1629.

²⁰⁾ R. E. Buckles, J. L. Miller und R. J. Thurmaier, J. org. Chemistry **32**, 888 (1967).

²¹⁾ L. K. Montgomery, K. Schueller und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **86**, 622 (1964).

einer biradikalischen Zwischenstufe schließen, ohne daß allerdings die Konformationsgleichgewichte voll eingestellt wurden. Die Cycloadditionen der Polycyanäthylene an elektronenreiche Doppelbindungen zeigen eine hohe Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Solvenspolarität²²⁾, wie man sie für die Bildung einer offenkettigen zwitterionischen Zwischenstufe erwartet. Proskow, Simmons und Cairns²³⁾ fanden die Cycloadditionen des *cis*- und *trans*-1.2-Dicyan-1.2-bis-trifluormethyläthylens an Äthylvinyläther und an tert.-Butylvinylsulfid stereospezifisch in unpolaren und polaren Solventien. Erst bei 1.2-disubstituierten Äthylenen, nämlich *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläther, traten erhebliche Produkt-Anteile auf, die auf eine Rotation in der Zwischenstufe hinwiesen²⁴⁾.

Warum ist immerhin ein Teil der Cycloadditionen der Polycyanolefine stereospezifisch? Besteht nicht eine erhebliche Rotations-Chance, bevor elektrophiles und nucleophiles Ende des Zwitterions **12** sich finden und den 4gliedrigen Ring schließen? Nicht, wenn das Zwitterion **12** als „inneres Ionenpaar“ vorliegt, wobei die elektrostatische Anziehung der Ladungszentren die Rotation umso stärker einschränkt, je größer der „Ballast“ der Solvathülle ist. Das geringe Coulomb-Potential räumlich benachbarter Ladungszentren erleichtert wohl auch die Bildung des Zwitterions energetisch.



Überträgt man diesen Gedankengang auf die Keten-Addition, dann wäre **13** das „innere Ionenpaar“ mit geringstem Coulomb-Potential. Es ist leicht zu erkennen, daß schon auf der Stufe **13** der konfigurative Unterschied der *cis-trans*-isomeren Vinyläther erloschen sein sollte. Dabei sind noch weitere 180°- bzw. 90°-Rotationen erforderlich, um den Cyclobutanring zu schließen. Es ist kaum einzusehen, warum etwa das „Ionenpaar **14**“, das strukturell dem Cyclobutanon schon näher steht, bevorzugt sein sollte. Auch **14** vermag die Konfiguration des Ketenophils nicht zu erhalten. Dem Ringschluß muß eine 90°-Drehung um die CC-Doppelbindung vorausgehen; der ehemaligen Doppelbindung des Propenyl-propyläthers kommt in **14** zweifellos eine geringere Rotationsbarriere zu als der CC-Bindung des ehemaligen Ketens, die Teilstück eines Hetero-Allylanions ist. Die einzige Möglichkeit für eine zwitterionische Zwischenstufe, die der stereospezifischen Addition Rechnung trägt, wäre das Oxonium-ylid **15**. Der Verzicht auf Allylmesomerie macht **15** energetisch ungünstig; die Formel erklärt die Elektrophilie des Ketens nicht.

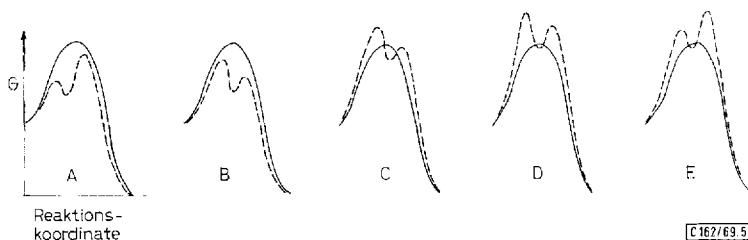
²²⁾ Wir danken Herrn Dr. D. W. Wiley, Central Research Department der Du Pont de Nemours Comp., Wilmington (USA), für eine Privatmitteilung; vgl.³⁾

²³⁾ S. Proskow, H. E. Simmons und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5254 (1966).

²⁴⁾ Die amerikanischen Autoren²³⁾ formulieren Rotationen um die CC-Bindung des Cyanolefins, jedoch erscheint uns die Strukturzuordnung — 8 stereoisomere Cyclobutane sind denkbar — nicht eindeutig.

Im Lichte dieser Überlegungen scheint uns dem Nachweis hoher Stereospezifität einige Bedeutung als Kriterium für den Mehrzentrencharakter der Keten-Cycloadditionen an Alkene und Vinyläther zuzukommen. Zahlreiche weitere Kriterien wurden schon in der vorstehenden Mitteilung³⁾ besprochen.

Die Gesamtheit der Befunde gestattet es, eine Reihe von mechanistischen Möglichkeiten für die Cycloaddition an Vinyläther auszuschließen, deren freie Energieprofile in Abbild. 5 als Kombinationen von einstufiger Mehrzentren-Reaktion und zweistufigem Prozeß über Zwitterion wiedergegeben sind. Tab. 1 zeigt die Vereinbarkeit bzw. Unvereinbarkeit mit den experimentellen Befunden.



Abbild. 5. Freie Energieprofile (einstufig: ausgezogen; zweistufig über Zwitterion: gestrichelt) für die Cycloaddition der Ketene an Vinyläther

Tab. 1. Vereinbarkeit experimenteller Kriterien mit den Energieprofilen der Abbild. 5

	A	B	C	D	E
Stereospezifische Addition	—	—	+	+	+
Keine Isomerisierung des Vinyläthers	—	+	+	+	+
Lösungsmittelabhängigkeit	+	—	+	+	+
Addukt-Alkoholyse ⁶⁾	+	—	+	—	?
Umlagerung der Cyclobutanone in Acyl-vinyläther oder Naphthole ⁶⁾	+	+	+	+	+

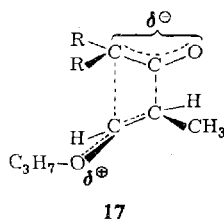
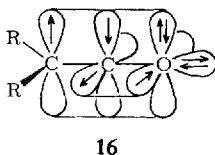
Wir legen besonderen Wert auf den Ausschluß von A, wo die Cycloaddition über ein vorgelagertes Gleichgewicht mit dem Zwitterion zustandekommt. Bei einem größeren Energieberg zwischen Zwitterion und Produkt müßten die Rotationen, die zum Verlust der Stereospezifität führen, zum Zug kommen. Das vorgelagerte Gleichgewicht mit dem Zwitterion läßt sich selbst nicht mit der *ad hoc* konstruierten Annahme retten, daß nur Zwitterionen mit der „richtigen Konformation“ **15** den Ring schließen, solche mit ungeeigneten Konformationen, etwa **13** oder **14**, dagegen rascher in die Reaktanten dissoziieren als Rotationen erleiden. Bei jedem Dissoziationsakt von **13** oder **14** müßte die sterische Reinheit des *cis*- oder *trans*-Vinyläthers leiden. Es wurde aber keine *cis-trans*-Isomerisierung des überschüssigen Propenylpropyläthers beobachtet (Tab. 2).

In den Schemata C–E folgt die Cycloaddition dem einstufigen Mehrzentrenprozeß. Erst ein detaillierteres Studium der vom Cyclobutanon ausgehenden Reaktionen vermag zwischen diesen Möglichkeiten zu unterscheiden. Wir messen im Fall der Addition an Vinyläther dem Schema C einige Wahrscheinlichkeit zu und vermuten, daß mit Alkenen als Ketenophilen die Aktivierungsenergie des Zweistufenprozesses

stärker erhöht wird als die des einstufigen. Umgekehrt würde die überlegene Stabilisierung des Zwitterions aus Ketene und Enamin dazu führen, daß hier die Aktivierungsbarriere der zweistufigen Cycloaddition unter diejenige der Mehrzentren-Reaktion rückt.

E. Orbitalsymmetrie-Betrachtungen

In der ursprünglichen Fassung verboten die Selektionsregeln von *Hoffmann* und *Woodward*²⁵⁾ einstufige thermische 2+2-Cycloadditionen der Ketene. Nun ist das π -Bindungssystem des Ketens nicht mit dem des Äthylens zu vergleichen. Die CC-Doppelbindung des Ketens ist gemäß **16** Teilstück eines „Allylanion-Orbitals“, d. s. 4 π -Elektronen in 3 π -Orbitalen; die Carbonyl- π -Bindung steht senkrecht darauf. Eine Störungsrechnung nach *Fukui*²⁶⁾ ergab allerdings, daß auch das Hetero-Allylanion-System in **16** leichter 1.4-Additionen als 1.2-Additionen eingehen sollte⁹⁾.



Die Komponenten von Mehrzentren-Cycloadditionen sind elektrophil und nucleophil zugleich, da bei der Bildung der beiden neuen σ -Bindungen formal ein Elektronenpaar zur Verfügung gestellt und eines aufgenommen wird. Betrachtet man die Additionspartner der Ketene — die elektronenreiche Doppelbindung der Vinyläther reagiert viel rascher als die der Alkene; α,β -ungesättigte Carbonester sind resistent —, wird man der überwiegenden *Elektrophilie* des Ketensystems gewahr. Es ist nicht einzusehen, warum die CC-Doppelbindung der Ketene, die *senkrecht* auf der CO- π -Bindung steht, stark elektrophil sein sollte. Es liegt der Gedanke nahe, daß das gleiche Orbital der *CO-Doppelbindung* selbst, das für die Addition von Basen HB verantwortlich ist, auch bei der Bindung des Cycloadditionspartners mitwirkt. Um nun den Cyclobutanon-Ring zu schließen, wäre eine 90° -Drehung um die ehemalige CC-Doppelbindung des Ketens vonnöten. Die bisher benutzte^{3, 9)} Formel **17** für den Übergangszustand der Mehrzentren-Cycloaddition schließt diese 90° -Drehung um die CC-Achse ein. Im empirischen Symbol **17**, das der Elektrophilie, den Orientierungsregeln und dem Mehrzentren-Charakter der Addition Rechnung trägt, wird also — streng genommen — je ein π -Orbital der CC- und der CO-Doppelbindung mit 90° -Drehung beansprucht.

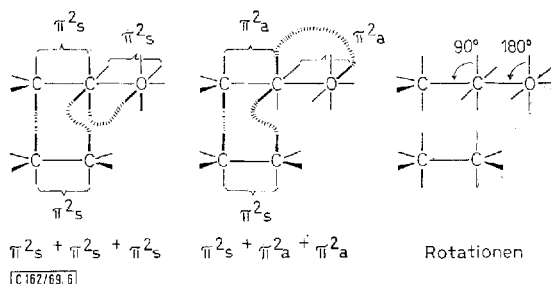
Genau dies ergibt sich für den von der Orbitalsymmetrie erlaubten Mehrzentren-Weg der Ketene-Cycloadditionen²⁷⁾ im Rahmen der generalisierten *Woodward*

²⁵⁾ R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

²⁶⁾ K. Fukui, Bull. chem. Soc. Japan **39**, 498 (1966).

²⁷⁾ Der eine von uns (R. H.) dankt Herrn Prof. Woodward, Harvard University, aufrichtig für die private Mitteilung (Juli 1967) der folgenden Symmetriebetrachtungen und die Erlaubnis, diese hier zu diskutieren.

Hoffmann-Theorie²⁸⁾. Konjugierte Polyene als Cycloadditionspartner werden dabei in π -2-Einheiten zerlegt, deren Orbitale entweder *suprafacial* oder *antarafacial* benutzt werden. Thermisch als Mehrzentrenprozesse erlaubt sind diejenigen mit ungerader Zahl von π -2s-Einheiten; das sind diejenigen, die *suprafacial* in das Geschehen eingehen. Ketene treten dabei nicht als π -2-Cycloadditionspartner auf, sondern als π -2 + π -2. Abbild. 6 zeigt die beiden gleichberechtigten formalen Möglichkeiten der symmetrieeerlaubten Cycloaddition. Betrachtet man den terminalen Ketene-Kohlenstoff als ruhend, dann dreht sich im Zuge der Cycloaddition das Orbitalsystem des mittleren Kohlenstoffs um 90° , das des Sauerstoffs gar um 180° .



Abbild. 6. Orbitalsymmetrie-Schemata der Cycloaddition von Ketenen mit Alkenen²⁷⁾

Soeben schlugen *Woodward* und *Hoffmann*²⁹⁾ eine etwas abweichende Version der Orbitalsymmetrie-Korrelation bei der Cycloaddition der Ketene vor. Die in Abbild. 6 skizzierte kann als Grenzfall der neuen Version gelten.

Die gleichen mechanistischen Erörterungen gelten möglicherweise auch für die Cycloadditionen anderer Hetero-Kumulene. Jüngst berichteten *Effenberger* und *Kiefer*³⁰⁾ von stereospezifischen 2+2-Additionen des Tosylisocyanats an *cis*- und *trans*-Butenyl-äthyläther, gestört lediglich durch eine nachträgliche Einstellung des Gleichgewichts der *cis-trans*-isomeren Addukte. Auch in den anderen Kriterien gibt sich eine enge Verwandtschaft der Tosylisocyanat-³¹⁾ mit den Ketene-Additionen zu erkennen. *Bestian*, *Biener*, *Clauss* und *Heyn*³²⁾ beschrieben stereospezifische Cycloadditionen des Chlorsulfonylisocyanats an *cis*- und *trans*-Buten-(2).

Wir schulden der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* Dank für die Förderung des Forschungsvorhabens. Herrn *H. Huber* danken wir für die NMR-Aufnahmen.

²⁸⁾ *R. B. Woodward*, Vortrag beim IUPAC-Symposium Valenzisomerisierung in Karlsruhe am 10. 9. 1968.

²⁹⁾ *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81** (1969), im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

³⁰⁾ *F. Effenberger* und *G. Kiefer*, *Angew. Chem.* **79**, 936 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 951 (1967).

³¹⁾ Wir danken Herrn Dr. *Effenberger*, Stuttgart, für die private Mitteil. seiner Ergebnisse.

³²⁾ *H. Bestian*, *H. Biener*, *K. Clauss* und *H. Heyn*, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 94 (1968).

Beschreibung der Versuche

cis- und *trans*-Propenyl-propyläther (2 und 4)

Böhme und Beutler³³⁾ spalteten *in situ* aus α -Chlor-dipropyläther mit Dimethylanilin HCl ab; zur Darstellung größerer Mengen war das Verfahren nicht genügend ergiebig. Rottig und Liethen³⁴⁾ gewannen **2** und **4** durch saure Spaltung von Propionaldehyd-dipropylacetal und trennten die geometrischen Isomeren durch fraktionierte Destillation. Auf diesem Patentverfahren basiert die folgende Ausführungsvorschrift.

Im 6-l-Kolben wurde die Mischung von 2 l Propanol (26.5 Mol), 1.4 l Petroläther (40–50°) und 692 g Propionaldehyd (11.9 Mol) mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde 18 Std. am Wasserabscheider gekocht, bis 250 ccm Wasser ausgekristet waren. Man destillierte die Hauptmenge Petroläther ab und setzte dem Rückstand weitere 2 g Toluolsulfonsäure zu. Bei langsamer Destillation über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne (versilberter und evakuierter Mantel) — sie erforderte 3 Tage — findet die säurekatalysierte Propanol-Eliminierung aus dem Acetal statt; die Temperatur am Kolonnenkopf soll 100° nicht übersteigen. Um eine Rekombination des Enoläthers mit Propanol in der Vorlage durch Säurespuren zu verhindern, beschickte man diese zuvor mit 2n Na₂CO₃. Die restlose Entfernung des Propanols aus den ca. 1700 ccm Destillat gelang durch Ausschütteln mit 15 mal 500 ccm 2n Na₂CO₃. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat zeigte das Gaschromatogramm (4.5 m, Silikon 550 bei 82°, 2.5 at H₂) an: 75% **2** (Ret.-Zeit 7.98 Min.), 22% **4** (Ret.-Zeit 9.90 Min.) und 3% Verunreinigung. Die Destillation über eine 50-cm-Füllkörper-Kolonne erbrachte 65 ccm Vorlauf bis 88°, dann 890 g (75%) Propenyl-propyläther; ca. 100 ccm Rückstand.

Die Feinfraktionierung erfolgte über eine 1-m-Füllkörper-Kolonne (versilberter Vakuummantel) aus dem 130°-Bad mit einem Rücklaufverhältnis 1:100. Die erste Fraktion (89.3 bis 92.3°/720 Torr) enthielt 90% **2**, 3% **4** und 7% Verunreinigung, die letzte (98.5–99°/720 Torr) 5% **2**, 93% **4** und 2% Verunreinigung. Die Mittelfractionen wurden erneut destilliert. Zu den reinen *cis-trans*-Isomeren gelangte man durch präparative Gaschromatographie (Autoprep, Wilkens) an 6 m Apiezon L auf Kieselgur bei 75° und 5 at H₂. Die erneut destillierten Präparate waren laut analyt. Gaschromatogramm nicht mehr erkennbar wechselseitig verunreinigt. Um der restlosen Entfernung von **2** aus **4** sicher zu sein, setzten wir mit 2 Mol-% **1** einige Tage um und destillierten ab. Die Konfigurationszuordnung³⁴⁾ wurde durch die vinylische Kopplungskonstante bestätigt, die für **2** 6.1 Hz und für **4** 12.6 Hz beträgt.

Diphenylketen und Propenyl-propyläther

cis-3-Propyloxy-4-methyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (3)

a) Die Lösung von 1.12 g (5.77 mMol) Diphenylketen (**1**)⁴⁾ und 700 mg *cis*-Äther (7.0 mMol, >99.5proz.) **2** in 5 ccm absol. Äther war unter Stickstoff nach 1 Stde. bei Raumtemp. entfärbt. Nach Abziehen des Äthers und Zusatz von 3 ccm Petroläther (40–50°) wurde von wenig farblosem Niederschlag filtriert. Flüchtige Anteile wurden i. Hochvak. entfernt. Das farblose zähe Öl (1.50 g, 88%) wurde analysiert und zeigte im NMR-Spektrum (Abbild. 1) nur die Signale von **3**.

³³⁾ H. Böhme und H. Beutler, Chem. Ber. **89**, 1468 (1956).

³⁴⁾ Ruhrchemie Akt.-Ges. (Erf. W. Rottig und O. Liethen), Dtsch. Bundes-Pat. 1019090 (1957); C. A. **54**, 10403 (1960).

IR (Film): C=O 1776, Aromatenbanden fallender Intensität 1494, 1599, 1581; C—O 1070, 1128; arom. CH-Wagging 695, 741, 755, 764/cm.

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.81 H 7.73

b) 2.56 g (13.2 mMol) **1** reagierten mit 3.04 g (30.3 mMol) **2** in 15 ccm absol. Acetonitril bei 0° in 30 Min.; nach Entfernung aller i. Hochvak. flüchtigen Anteile gelangte man in quantitat. Ausb. zu öligem **3**, dessen NMR-Spektrum keine Verunreinigung erkennen ließ.

trans-3-Propyloxy-4-methyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**5**): Man bewahrte 2.08 g (10.7 mMol) **1** in 1.63 g (16.3 mMol) *trans*-Äther **4** (>99.5proz., mit **1** vorgereinigt) und 1 ccm Äther 7 Tage unter Stickstoff im Dunkeln bei Raumtemp. auf. Man entfernte flüchtige Anteile i. Vak. bei 20° und schied mit 10 ccm Petroläther 120 mg flockiges farbloses *Keten-Dimeres* ab. Filtrieren und Abziehen des Solvens hinterließen 2.71 g (86%) farbloses zähes Öl, das beim Aufbewahren im Kühlschrank durchkristallisierte; Schmp. 35–37°.

IR (KBr): C=O 1780; C—O 1119, 1189/cm. NMR s. Abbild. 2.

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.55 H 7.40

Isomerisierungsversuche: 544 mg reines *trans*-Addukt **5** in 10 ccm Benzol wurden mit 5 g neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe IV) geschüttelt und 11 Tage im Dunkeln bei Raumtemp. aufbewahrt. Man eluierte mit Benzol und gewann 467 mg farbloses Öl, das laut NMR-Spektrum **5** und **3** im 81:19-Verhältnis enthielt. Ein analoger Versuch mit 371 mg reinem *cis*-Addukt **3** lieferte 324 mg Gemisch mit 5:3 = 79:21. Dieses Verhältnis scheint dem thermodynamischen Gleichgewicht zu entsprechen.

1-Propyloxy-2-methyl-4,4-diphenyl-buten-(1)-on-(3) (**6**): 1.14 g **3** wurden in 5 ccm Xylol 2 Stdn. rückflußgekocht. Das blaßgelbe Öl kristallisierte nach Entfernen des Xylols i. Vak. und gab aus wäbr. Äthanol 885 mg (78%) mit Schmp. 68–71°; nach Umlösen farbl. Nadeln, Schmp. 75.5–78°. Die gleiche Verbindung entstand, ebenfalls zu 78%, beim Erhitzen von **5**. Die Konfiguration wurde nicht ermittelt.

IR (KBr): C=O 1620, C—O 1154, 1198/cm.

NMR (CDCl₃): =C—CH₃ d τ 8.21 mit *J* = 1.1 Hz; Propyl-CH₃ t 9.08 mit *J* = 7.2 Hz, O—CH₂ t 6.05 mit *J* = 6.5 Hz, 4-H s 4.41, 1-H q 2.46 mit *J* = 1.1 Hz, 10 arom. H s 2.67.

$C_{20}H_{22}O_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.51 H 7.55

4-Methyl-3-benzhydryl-1-[2,4-dinitro-phenyl]-pyrazol (**7**): Aus 1.09 g (3.70 mMol) **6** mit 15 mMol *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in äthanol. Schwefelsäure gelangte man zu 657 mg (43%) blaßgelbem **7**, Schmp. 194–196° (Äthanol).

IR (KBr): NO₂ 1343, 1542/cm.

$C_{23}H_{18}N_4O_4$ (414.4) Ber. C 66.66 H 4.38 N 13.52 Gef. C 66.76 H 4.46 N 13.39

Saure Hydrolyse von 6: 1.75 g **6** kochte man in 20 ccm Methanol mit 5 ccm konz. Salzsäure 19 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abdampfen des Methanols i. Vak. schüttelte man mit Äther/Natriumcarbonatlösung durch und isolierte aus der äther. Phase durch Destillation bei 110–135°(Bad)/0.02 Torr 995 mg (75%) *1,1-Diphenyl-butanon-(2)* (**8**) als blaßgelbes Öl.

IR (Film): C—O 1713, arom. CH-Wagging 695, 748/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 8: Nach 2stdg. Kochen mit äthanol.-schwefelsaurem Reagens erhielt man 80% ockerfarbig goldglänzende Blättchen, Schmp. 179–180.5°; vermutlich stabile *anti*-Form.

IR (CHCl₃): NH 3290, C=N 1610, NO₂ 1326 und Schulter bei 1525/cm.

UV (CHCl₃): 365 m μ (log ϵ 5.30).

C₂₂H₂₀N₄O₄ (404.4) Ber. C 65.33 H 4.99 N 13.86 Gef. C 65.54 H 5.23 N 13.96

Unabhängige Synthese von 8: In die Grignard-Lösung aus 7.6 g (70 mMol) Äthylbromid und 1.7 g Magnesiumspänen (70 mg-Atom) in 25 ccm absol. Äther rührte man 6.8 g (37 mMol) trockenes Cadmiumchlorid ein, kochte 1 Stde., verdrängte den Äther gegen Benzol und fügte unter Eiskühlung 16.1 g (70 mMol) Diphenylacetylchlorid in 25 ccm Benzol zu. Nach 2 Std. bei Raumtemp. und üblicher Aufarbeitung mit Destillation bei 117–122°/1.1 Torr erhielt man 9.3 g (59%) 1.1-Diphenyl-butanon-(2) als farbloses Öl. Die Reinigung erfolgte über das bei 191.5–193.5° schmelzende Semicarbazon, das mit Salzsäure zerlegt wurde.

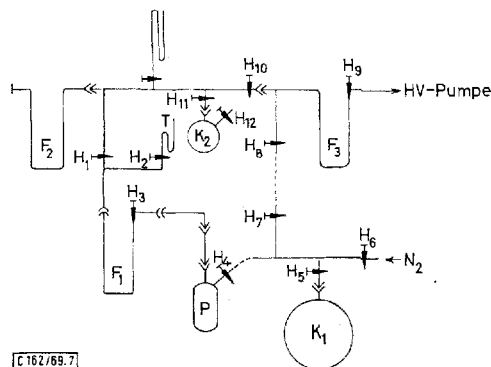
Beim 3stdg. Rückflußkochen mit äthanol.-schwefelsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin gelangte man zu goldglänzenden Blättchen mit Schmp. 177–179°, identisch mit obigem Präparat. Kochte man nur kurz mit der Reagenslösung auf, fielen gelborangefarbene Blättchen mit Schmp. 116–119° an. Vermutlich handelt es sich um das *syn*-Hydrazon.

IR (CHCl₃): NH 3313, C=N 1612, NO₂ 1328 und Schulter 1520/cm.

UV (CHCl₃): 364 m μ (log ϵ 5.38).

Dimethylketen und Propenyl-propyläther

Apparatur: Die Umsetzungen führte man in Schlenk-Gefäßen K₂ aus, die über Schläufe mit der Hochvak.-Apparatur gemäß Abbild. 7 verbunden waren. Bei geschlossenen Hähnen H₁, H₄ und H₈ heizte man mit leuchtender Bunsenflamme aus und füllte über den Ballastkolben K₁ mit trockenem Reinstickstoff. Das Ketenophil in K₂ wurde mit flüss. Stickstoff ausgefroren und 3 mal i. Hochvak. entgast. Nach erneutem Füllen mit Stickstoff bestimmte man die Ketenophil-Menge durch Rückwägung und verband K₂ wieder mit der Apparatur. Im Pyrolysekolben P bereitete man Dimethylketen (9) nach Bestian und Günther³⁵ aus dem Dimethylketen-acylat der Dimethylmalonsäure mit wenig geglühtem Kaliumcarbonat bei 160° und kondensierte 9 + CO₂ mit flüss. N₂ in der Falle F₁. Anschließend ließ man aus F₁ bei –50° das Kohlendioxid in 1 Stde. im N₂-Strom abdampfen. Zur Reinigung kondensierte man 9 bei –50° i. Hochvak. nacheinander in F₃ und F₂, schließlich bei geschlossenem H₁₀ und geöffnetem H₁₁ nach K₂. Bei geschlossenem H₁₁ ließ man K₂ auf Raumtemp. kommen und füllte mit Stickstoff. Die Menge des einkondensierten 9 ergab sich aus der Rückwägung.



Abbild. 7. Apparatur für Reinigung und Umsetzung des Dimethylketens

³⁵ H. Bestian und H. Günther, Angew. Chem. **75**, 841 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 608 (1963).

Nach Abschluß der Umsetzung entfernte man überschüss. Propenyläther bei 20°/11 Torr; bei 40°(Bad)/0.001 Torr destillierte das Addukt in eine mit flüss. N₂ gekühlte Vorlage. Nach Wägung bestimmte man den Adduktgehalt gaschromatographisch unter Mitführung von *Anisol* als Standard; 4.5-m-Säule Silicon 550 bei 164°, 2.5 at H₂. Ret.-Zeiten: *Anisol* 6.45 Min., **10** 15.92 Min., **11** 12.25 Min., 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3) 4.95 Min.

3*c*-Propyloxy-2.2.4*r*-trimethyl-cyclobutanon-(1) (**10**): 1.49 g (21.3 mMol) **9** und 8.57 g (85.5 mMol) **2** (>99.5proz.) hatten nach 2 Stdn. bei 20° ausreagiert. Der abdestillierte überschüss. Vinyläther war frei von *trans*-Isomeren. Rückstandsfrei gingen 3.50 g (97% roh) farbloses Addukt über. 115.0 mg davon mischte man mit 64.3 mg *Anisol*, gaschromatographierte und errechnete mit Hilfe der zuvor ermittelten Flächenfaktoren (0.99 für **10**, 0.84 für **11**) 105.8 mg **10**; dies entsprach 3.22 g (89%) *cis*-Addukt **10**; *trans*-Addukt war nicht erkennbar.

Redestillation bei 76.5–77°/12 Torr gab **10** als eukalyptusartig riechende Flüssigkeit.

IR (Film): C=O 1776, C–O 1121/cm. NMR s. Abbild. 3.

C₁₀H₁₈O₂ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 Gef. C 70.44 H 10.52

3*t*-Propyloxy-2.2.4*r*-trimethyl-cyclobutanon-(1) (**11**): Die gelbe Lösung von 611 mg (8.72 mMol) **9** in 4.11 g (39.6 mMol) *trans*-Äther **4**, der 3.5% keten-inerter Verunreinigung enthielt, aber frei von **2** war, hatte sich nach 5 Tagen bei Raumtemp. entfärbt. Das Gaschromatogramm zeigte *trans*-Addukt **11** und **9**-Dimeres, aber kein **10**. Aus 4.65 g Lösung entfernte man bei 20°/12 Torr den **4**-Überschuß; bei 40°/0.002 Torr gingen 1.12 g farblose Flüssigkeit über, aus der 2.2.4.4-Tetramethyl-cyclobutandion-(1.3) teilweise kristallisierte. Man brachte mit etwas Aceton in Lösung, wog 695.0 mg *Anisol* zu und berechnete aus der Flächenintegration des Gaschromatogramms 162.5 mg **4**-Dimeres und 884 mg **11**; dies entsprach 27% und 60%, auf den **9**-Einsatz bezogen.

Nach Entfernen des Acetons filtrierte man vom Tetramethyl-cyclobutandion ab, Schmp. 112–115° (Lit.³⁶): 115–116°). Zu reinem **11** gelangte man bei der präparativen Gaschromatographie an der 6-m-Apizeon I-Säule bei 140° mit 5 at N₂. Anschließend ging bei 100°/11 Torr die farblose Flüssigkeit mit Eukalyptusgeruch über.

IR (Film): C=O 1772, C–O 1121/cm. Die Spektren von **10** und **11** sind sehr ähnlich. NMR s. Abbild. 4.

C₁₀H₁₈O₂ (170.2) Ber. C 70.54 H 10.66 Gef. C 70.49 H 10.57

Relative Additionsgeschwindigkeiten

Gegenüber Diphenylketen: Die Zusammensetzung der Propenyl-propyläther-Gemische bestimmte man vor und nach der Umsetzung mit **1** gaschromatographisch; der Flächenfaktor *cis/trans* (13 Teste) betrug 0.97. Der Analyse der Addukte **3** und **5** dienten die Dubletts der 3-H bei τ 5.28 und 5.58 im NMR-Spektrum (CDCl₃). Systemat. Fehler wurden dadurch ausgeschaltet, daß man sich nicht mit der Maschinenintegration begnügte, sondern mit künstlichen Mischungen verglich. Von 420 mg **1** wurden im Versuch I (Tab. 2) 19 mg an eine eingeschleppte Spur Wasser gebunden, wie 20.2 mg Diphenyllessigsäure-anhydrid im Produkt (s τ 4.94) lehrten. Aus den verfügbaren 2.06 mMol (401 mg) **1** entstanden 2.04 mMol **3** + **5**.

Die Konkurrenzkonstante berechnete man nach

$$x = \frac{k_2(\text{cis})}{k_2(\text{trans})} = \frac{\log c - \log(c-T)}{\log t - \log(t-T)}$$

³⁶ E. Wedekind und W. Weisswange, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1631 (1906).

wobei *c* und *t* die eingesetzten mMol der Vinyläther **2** bzw. **4** sowie *C* und *T* mMol *cis*- und *trans*-Addukt bedeuten.

Gegenüber Dimethylketen: Gaschromatographische Adduktanalyse wie oben. Bei den Versuchen II und III (Tab. 2) wurden 2.65 bzw. 9.05 mMol **9** eingesetzt und 2.12 bzw. 7.93 mMol in den Addukten **10** und **11** wiedergewonnen.

Tab. 2. Konkurrenzversuche von *cis*- und *trans*-Propenyl-propyläther um Diphenyl- (I) und Dimethylketen (II und III) ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur

	Versuch I	II	III
Einwaage Propenyläther	6.82 g	5.87 g	7.53 g
mMol 2 (Gew.-%)	3.69 (5.41)	13.1 (22.3)	13.3 (17.7)
mMol 4 (Gew.-%)	64.5 (94.6)	45.5 (77.7)	61.9 (82.3)
Adduktgemisch			
mMol <i>cis</i> (Gew.-%)	1.79 (87.7)	2.00 (94.5)	7.10 (89.5)
mMol <i>trans</i> (Gew.-%)	0.252 (12.3)	0.117 (5.5)	0.833 (10.5)
Propenyläther nach Reaktion			
Gew.-% <i>cis</i> gef. (ber.)	2.4 (2.8)	19.3 (19.5)	8.4 (9.2)
Konkurrenzkonstante	172	63	47

[162/69]