

Rolf Huisgen und Peter Otto<sup>1)</sup>

Cycloadditionen der Ketene, VI<sup>2)</sup>

## Zur Anlagerung des Diphenylketens an 1.3-Diene<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. April 1969)

Die Additionen des Diphenylketens an Cyclopentadien, monosubstituierte Butadiene und 2.3-Dimethyl-butadien liefern keine *Diels-Alder*-Addukte, sondern ausschließlich Cyclobutanone, bei denen die Carbonylgruppe an den endständigen Kohlenstoff des Diensystems gebunden ist. *cis*- und *trans*-1-Methyl- sowie *cis*-1-Cyan-butadien addieren nur an der unsubstituierten Doppelbindung, Isopren im 70:30-Verhältnis in 1.2- und 3.4-Stellung.

Daß Ketene mit ungesättigten Verbindungen leicht Cyclobutanone ergeben, nicht aber *Diels-Alder*-Reaktionen an 1.3-Diene eingehen, gehört zu den erstaunlichen Eigenheiten der Cycloadditionen dieser Verbindungsklasse. Wie groß ist der Vorzug der 2+2- vor der 2+4-Cycloaddition? Die Anlagerung des Diphenylketens an 1.3-Diene wurde untersucht bzw. zum Teil wiederholt, um evtl. als Nebenprodukt auftretende *Diels-Alder*-Addukte zu fassen. Darüber hinaus versprochen die Orientierungsphänomene bei der Cyclobutanon-Bildung mit monosubstituierten Butadienen Aufschluß über den Additionsmechanismus.

*Keten* selbst eignet sich wegen der Schwierigkeiten der Dosierung und Ausbeuteangabe sowie wegen seiner raschen Dimerisation nicht für eine solche Studie. Auch beim *Dimethylketen* ist die Neigung zur Dimerisation noch recht ausgeprägt. *Diphenylketen* weist in der höheren Cycloadditions- und geringeren Dimerisations-Geschwindigkeit bedeutende Vorteile auf.

### A. Cyclopentadien

Die Anlagerung an Cyclopentadien ist die meiststudierte Cycloaddition der Ketene; schon 1907 beschrieb *Staudinger*<sup>4)</sup> die Addition des Diphenylketens. Allerdings wurden nur die Cyclopentadien-Addukte des Diphenylketens<sup>5,6)</sup> und Dimethylketens<sup>7)</sup> strukturell

<sup>1)</sup> Aus der Diplomarb. P. Otto, Univ. München 1968.

<sup>2)</sup> V. Mittel.: R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. 102, 3460 (1969), vorstehend.

<sup>3)</sup> Vorläuf. Mittel.: R. Huisgen und P. Otto, Tetrahedron Letters [London] 1968, 4491.

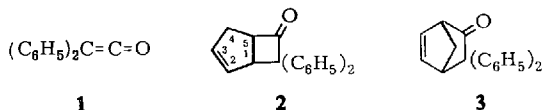
<sup>4)</sup> H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. 356, 51, 94 (1907); H. Staudinger und E. Suter, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1092 (1920); H. Staudinger und A. Rheiner, Helv. chim. Acta 7, 8 (1924).

<sup>5)</sup> D. R. Lewis, G. R. Ramage, J. L. Simonsen und W. G. Wainwright, J. chem. Soc. [London] 1937, 1837.

<sup>6)</sup> L. I. Smith, C. L. Agre, R. M. Leekley und W. W. Prichard, J. Amer. chem. Soc. 61, 7 (1938).

<sup>7)</sup> T. L. Dawson und G. R. Ramage, J. chem. Soc. [London] 1950, 3523.

einwandfrei gesichert. Für die Addukte anderer Ketene nahm man analoge Strukturen an bzw. benutzte solche Addukte zur Charakterisierung labiler Ketene<sup>8-12)</sup>.

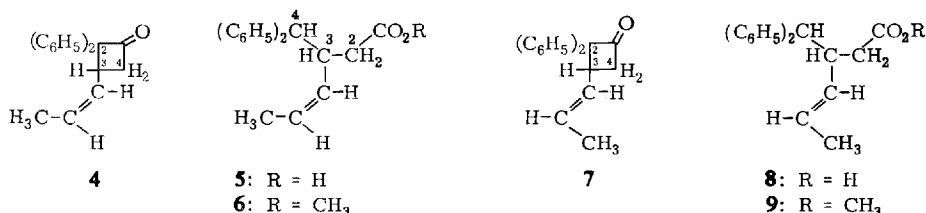


Die gelbe Lösung des Diphenylketens (1) in überschüssigem Cyclopentadien unter Stickstoff war nach 30 Min. bei 20° entfärbt. Wir isolierten 94% reines Addukt 2 mit Carbonylbande bei 1762/cm. In der Mutterlauge war IR-spektroskopisch kein Norbornenon-Derivat — das *Diels-Alder*-Addukt 3 wäre ein solches — nachweisbar.

## B. *cis*- und *trans*-Piperylen

*Martin et al.*<sup>9)</sup> erhielten aus Äthyl-butyl-keten und Pentadien-(1.3) bei 150° 64% zweier diastereomerer Addukte an die nichtmethylierte Doppelbindung. Die Additionsrichtung wurde nicht geklärt.

Die Umsetzung von 1 mit überschüssigem *cis*-Piperylen erforderte 4 Tage bei Raumtemperatur und ergab 99% eines einheitlichen, kristallinen Addukts, das sich durch seine Carbonylschwingung bei 1768/cm als Cyclobutanon-Abkömmling auswies. Die chemische Verschiebung des Methylsignals — Doppeldublett bei  $\tau$  8.14 mit  $J = 6.7$  und 1.4 Hz — zeigte deren Bindung an äthylenischen Kohlenstoff gemäß 4 an. Das 3-H tritt als Quadruplett bei  $\tau$  5.83 auf, da die Kopplungen zu den drei benachbarten Protonen zufällig gleich sind. Die *cis*-ständigen Vinylprotonen koppeln mit 10.6 Hz.



Obwohl das sehr gut aufgelöste NMR-Spektrum die Zuordnung der Protonen gestattete und die ausschließliche Anlagerung von 1 an die nicht methylierte Doppel-

- 8) Keten: *B. T. Brooks* und *G. Wilbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 870 (1941); *A. T. Blomquist* und *J. Kwiatek*, ebenda **73**, 2098 (1951).
- 9) Äthyl-butyl-keten: *J. C. Martin*, *P. G. Gott*, *V. W. Goodlett* und *R. H. Hasek*, *J. org. Chemistry* **30**, 4175 (1965).
- 10) tert.-Butyl-keten: *W. Rellensmann* und *K. Hafner*, *Chem. Ber.* **95**, 2579 (1962).
- 11) Dichlorketen: *H. C. Stevens*, *D. A. Reich*, *D. R. Brandt*, *K. R. Fountain* und *E. J. Gaughan*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5257 (1965); *L. Ghosez*, *R. Montaigne* und *P. Mollet*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 135.
- 12) Methyl-chlor-, Methyl-brom-, Äthyl-chlor- und Äthyl-brom-keten: *W. T. Brady* und *B. M. Hollifield*, *Tetrahedron* [London] **23**, 4251 (1967); Monofluor-, -chlor- und -brom-keten: *W. T. Brady* und *E. F. Hoff*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6256 (1968).

bindung zeigte, bleibt die Orientierung des Diphenylketens offen. Die NMR-Spektren der mit methanolischer Kalilauge erhaltenen Carbonsäure **5** und ihres Methylesters **6** enttäuschten wegen der Überlappung der 4-H- und 3-H-Signale.

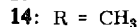
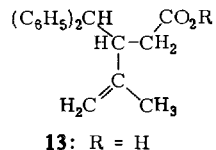
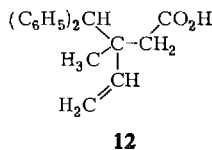
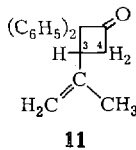
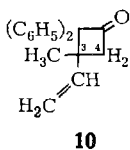
Die Lösung von **1** in 3 Moläquivalenten *trans*-Piperylen hatte nach 4 Tagen ausgereagert und erbrachte 96% **7**, ohne daß die Mutterlauge einen Anhaltspunkt für ein Cyclohexanon-Derivat (*Diels-Alder*-Addukt) als Nebenprodukt bot. Im IR-Spektrum von **7** trat die starke *trans*-olefinische CH-Waggingschwingung auf, die bei **4** fehlt. Die *trans*-vinylische Kopplung beträgt 15.2 Hz; die Long range-Kopplung des Methyls zum *cis*-vicinalen Vinylproton mit ca. 1 Hz führt nur noch zur Verbreiterung des Methyl-Dubletts. Die 4-Methylengruppe bildet in **4** und **7** ein AB-Spektrum mit  $J_{4,4'} = \pm 17$  Hz, von dem jede Linie durch das 3-H zum Dublett aufgespalten ist.

Die aus der alkalischen Hydrolyse von **7** zu 95% hervorgehende Buttersäure **8** und ihr Methylester **9** zeigten NMR-Spektren, welche die Orientierung bewiesen. Das 4-H veranlaßt ein Dublett mit  $J_{3,4} = 10.7$  Hz nahe  $\tau$  6.20; die umgekehrte 1-Orientierung hätte ein Triplet erwarten lassen.

### C. Isopren

Hurd, Sweet und Thomas<sup>13)</sup> erhielten mit Keten selbst kein Addukt, während Martin et al.<sup>9)</sup> mit Äthyl-butyl-keten 44% eines Gemischs von 4 isomeren Cyclobutanonen isolierten. Staudinger und Suter<sup>4)</sup> beobachteten ein nichtkristallines Addukt des Diphenylketens, in dem ein Cyclohexanon-Abkömmling vermutet wurde. Brady und O'Neal<sup>14)</sup> gelangten bei der 14tägigen Einwirkung von **1** auf Isopren in Tetrachlorkohlenstoff zu 70% eines nicht getrennten Gemischs, aus dessen NMR-Spektrum auf ein 1.5:1-Verhältnis von **10** und **11** geschlossen wurde.

Wir fanden die Umsetzung von **1** in überschüssigem Isopren als Solvens nach 16 Tagen bei 20° abgeschlossen und isolierten 92% eines Kristallgemischs, das **10** und **11** im 70:30-Verhältnis enthielt. Die präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel ermöglichte die Trennung. Die infrarote Carbonylschwingung fand sich bei 1769 bzw. 1763/cm; die vinylischen CH-Waggingbanden erlaubten die Zuordnung von **10** und **11**. Nicht minder überzeugend waren die NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) mit 3 Vinylprotonen in **10** und deren 2 in **11**. Die 4-CH<sub>2</sub>-Gruppe bildet in **10** ein AB-Spektrum, in **11** ein ABM-Spektrum. Das Methyl am ungesättigten Kohlenstoff in **11** tritt bei  $\tau$  8.54, das Ringmethyl in **10** dagegen bei  $\tau$  8.74 auf. Im NMR-Spektrum der Carbonsäure **12**, dem Hydrolyseprodukt von **10**, erscheinen Methyl, 2-Methylen und 4-H als Singulets bei  $\tau$  8.76, 7.56 und 5.80; das beweist die Orientierung, d. h. also die Verknüpfung des Ketencarbonyls mit der Isopren-1-Position.



<sup>13)</sup> C. D. Hurd, A. D. Sweet und C. L. Thomas, J. Amer. chem. Soc. **55**, 335 (1933).

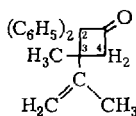
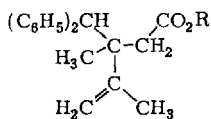
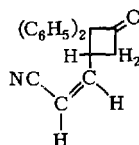
<sup>14)</sup> W. T. Brady und H. R. O'Neal, J. org. Chemistry **32**, 2704 (1967).

Die praktisch quantitative alkalische Ringöffnung von **11** gab die Buttersäure **13** und daraus mit Diazomethan den Ester **14**. Im NMR-Spektrum von **14** überlappt das Dublett das 4-H teilweise mit dem 3-H-Multiplett und ist daher von geringem diagnostischen Wert. Dagegen lassen die Signale der Vinylprotonen in **12** und **14** sowie die chemischen Verschiebungen des Methyls ( $\tau$  8.76 bzw. 8.41) keinen Zweifel an den zugewiesenen Strukturen.

## D. 2,3-Dimethyl-butadien

*Farooq, Vahidy und Husein*<sup>15)</sup> berichteten kurz über die Umsetzung mit überschüssigem **1** bei 100° zu 1:1- und zwei 2:1-Addukten ungeklärter Konstitution.

Die Reaktion von **1** in 2,3-Dimethyl-butadien als Solvens ist bei Raumtemperatur langsam und erbrachte nach 14 Wochen 86% des kristallinen **15**. Auch hier bot die Mutterlauge keinen Hinweis für das Auftreten des *Diels-Alder*-Addukts. Die Carbonylschwingung bei 1765/cm und das NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) mit Methylsignalen bei  $\tau$  8.30 und 8.70 bewiesen die Cyclobutanon-Formel **15**. In der ringoffenen Säure **16** und ihrem Methylester **17** findet man das Singulett des 4-H bei  $\tau$  5.83 bzw. 5.82; die umgekehrte 1-Orientierung hätte ein Triplett erwarten lassen.

**15****16:** R = H**17:** R = CH<sub>3</sub>**18**

## E. *cis*-1-Cyan-butadien

Mit überschüssigem Ketenophil erhielten wir nach 4 Wochen bei Raumtemperatur 89% des kristallinen Addukts **18** mit Carbonylbande bei 1784 und Nitrilschwingung bei 2220/cm. Die beiden Vinylprotonen erscheinen im NMR-Spektrum als Doppeldublett bzw. Dublett bei  $\tau$  3.93 und 4.67 mit  $J_{cis} = 10.8$  Hz. Die Signale der beiden 4-H bilden den AB-Teil eines ABM-Spektrums. Auf die alkalische Ringöffnung wurde hier verzichtet.

## F. Einige kinetische Befunde

Tab. 1 enthält den Vergleich der ketenophilen Aktivität einiger 1,3-Diene. Die Geschwindigkeitskonstanten der Diphenylketen-Addition wurden photometrisch unter den früher angegebenen Bedingungen<sup>16)</sup> gemessen. Angesichts der ausschließlichen 1,2-Anlagerung an Cyclopentadien ist dessen 30000facher Geschwindigkeitsvorteil vor Cyclohexadien bemerkenswert. Cyclohexadien steht um den Faktor 700 hinter Cyclopentadien zurück.

<sup>15)</sup> M. O. Farooq, T. H. Vahidy und S. M. Husein, Bull. Soc. chim. France **1958**, 830.

<sup>16)</sup> R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. **102**, 3444 (1969).

Obwohl die Cyclobutanon-Bildung nicht etwa eine *cis*-Konfiguration des 1.3-Diens voraussetzt, reagiert Diphenylketen mit Cyclopentadien 2100mal rascher als mit *trans*-Piperylen. *Brady* und *O'Neal*<sup>14)</sup> fanden die Additionskonstante (Tetrahydrofuran, 30°) von **1** an Cyclopentadien 240mal größer als die an Butadien. Sterische Effekte, die Aktivierungskonfiguration betreffend, wurden dafür verantwortlich gemacht<sup>14)</sup>.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten der Diphenylketen-Addition in Benzonitril bei 40° und Vergleich mit einigen anderen Cycloadditionskonstanten

Alken bzw. 1.3-Dien	Diphenylketen $10^4 k_2$ (l/Mol·sec)	$(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ <sup>17)</sup> $10^3 k_2$ (l/Mol·sec) Dioxan, 20°	$\text{F}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ <sup>18)</sup> $k_2$ rel. 80°
Cyclopenten	0.0125		
Cyclopentadien	373	43 000	0.113
Cyclohexadien	0.530	7.29	
<i>trans</i> -Piperylen	0.175	2.06	1.65
<i>cis</i> -Piperylen	0.093	klein	2.3
Isopren	0.049	1.13	2.7

Der Vergleich mit den von *Bartlett* und *Montgomery*<sup>18)</sup> gemessenen Additionskonstanten der 2+2-Cycloadditionen des 1.1-Difluor-2.2-dichlor-äthylens an 1.3-Diene zeigt keine Beziehungen zur Diphenylketen-Addition (Tab. 1). Verwandter erscheinen die Konstanten der *Diels-Alder*-Reaktionen des Tetracyanäthylens und des Malein-anhydrids<sup>17)</sup>; die Ähnlichkeit der Verhältnisse mag zufällig sein, da die Faktoren, die den Ablauf der 1.2- und 1.4-Addition bestimmen, recht verschieden sein sollten.

1.3-Dipole gehen symmetrie-erlaubte Additionen an die 1.2-Stellung von 1.3-Dienen ein. Leider ermangelt es vergleichbarer Daten. Diphenylnitrilimin nimmt Butadien nur 10mal rascher auf als Hepten-(1)<sup>19)</sup>; *trans*- und *cis*-Piperylen sind etwas langsamer als Butadien und addieren — wie im Fall von **1** — nur an der 3.4-Doppelbindung<sup>20)</sup>. Dagegen findet man bei der 1.3-Dipol-Anlagerung an Cycloalkene einen ähnlich großen Vorsprung des 5- vor dem 6gliedrigen Ring wie bei der 1-Addition an Cycloalkadiene;  $k_2(\text{Cyclopenten})/k_2(\text{Cyclohexen})$  beträgt für Phenylazid<sup>21)</sup> 56 und für Benzonitriloxid<sup>22)</sup> 85. Als Ketenophil lag nur noch Cyclopenten, nicht mehr Cyclohexen, im Bereich bequemer Meßbarkeit.

## G. Diskussion

Die Additionsrichtung und die Geschwindigkeitskonstanten der 1-Addition an Alkene und Vinyläther<sup>16)</sup> wiesen auf eine Mehrzentren-Addition mit Partialladungen im Übergangszustand. Die Strukturen der aus 1.3-Dienen erhaltenen Cyclobutanone stehen damit ebenfalls im Einklang. Das Ketencarbonyl bindet stets einen endständigen Kohlenstoff des 1.3-Diens, so daß der Übergangszustand von der Mesomerie

<sup>17)</sup> *J. Sauer*, *Angew. Chem.* **79**, 76, 86 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 16 (1967).

<sup>18)</sup> *P. D. Bartlett* und *L. K. Montgomery*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 628 (1964).

<sup>19)</sup> *A. Eckell*, *R. Huisgen*, *R. Sustmann*, *G. Wallbillich*, *D. Grashey* und *E. Spindler*, *Chem. Ber.* **100**, 2192 (1967).

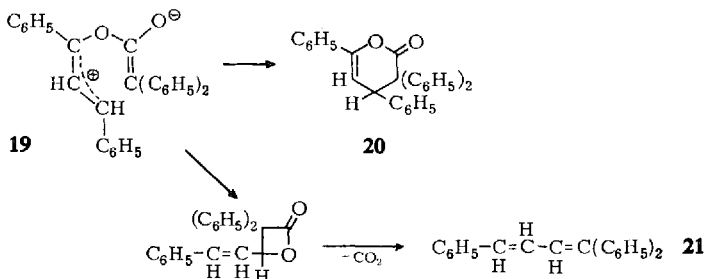
<sup>20)</sup> *W. Fliege*, *Dissertat.*, Univ. München 1969, S. 59.

<sup>21)</sup> *R. Huisgen*, *G. Szeimies* und *L. Möbius*, *Chem. Ber.* **100**, 2494 (1967).

<sup>22)</sup> *M. Christl*, *Dissertat.*, Univ. München 1969, S. 78.

des partiellen Allylkations profitiert; die Addition ist also regiospezifisch<sup>23)</sup>. Die ausschließliche 1-Anlagerung an die nichtmethylierte Doppelbindung des *cis*- und *trans*-Piperylens entspringt elektronischem und sterischem Vorzug. Beim Isopren dirigiert der Beitrag des Methyls zur Stabilisierung der positiven Formalladung die Addition an die sterisch schwerer zugängliche methylierte Doppelbindung. Das Gegeneinander beider Effekte führt zum Auftreten der Stellungsisomeren **10** und **11**.

In keinem Fall, nicht einmal beim *cis*-fixierten Doppelbindungssystem des Cyclopentadiens, fanden sich Anhaltspunkte für das Auftreten von *Diels-Alder*-Addukten mit Ketenen als Dienophil. Dieses Ausweichen in die Schließung 4gliedriger Ringe legt den Gedanken nahe, daß auch die Bildung von  $\delta$ -Lactonen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und Ketenen nichts mit der *Diels-Alder*-Reaktion zu tun hat. Beim Erhitzen von Benzalacetophenon mit Diphenylketen entstehen nach *Staudinger* und *Endle*<sup>24)</sup> nebeneinander **20** und **21**, das letztere wohl über ein  $\beta$ -Lacton; die Bedingungen sind die gleichen wie für die Reaktionen von **1** mit gesättigten Carbonylverbindungen<sup>25)</sup>. Das *O*-Acylierungsprodukt **19** ist als Zwischenstufe zu vermuten.



Viel leichter reagieren  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, die in  $\beta$ -Stellung elektronenliefernde Substituenten tragen, mit Ketenen zu  $\delta$ -Lactonen bzw.  $\alpha$ -Pyronen:  $\beta$ -Acyl-enamine<sup>26-28)</sup>,  $\beta$ -Acyl-ketenaminale<sup>29,30)</sup>,  $\beta$ -Acyl-ketenacetale<sup>31)</sup>. *Martin et al.*<sup>27)</sup> vermuteten ein Cyclobutanon als Zwischenstufe, die alsdann ringerweitert. Da schon bei der Cycloaddition der Ketene an Enamine – zumindest im polaren Solvens – der Weg über eine zwitterionische Zwischenstufe mit dem Mehrzentrenprozeß konkurriert<sup>32)</sup>, erscheint uns eine *O*-Acy-Zwischenstufe analog **19** wahrscheinlicher.

Der Vorzug fluorierter Olefine für die 2 + 2-Cycloaddition läßt sich mit geeigneten *cisoiden* 1,3-Dienen zugunsten des 4 + 2-Schemas durchbrechen<sup>33)</sup>. Bei der Keten-Addition an 1,3-Diene tritt offensichtlich keine Zwischenstufe auf, die den Cyclo-

<sup>23)</sup> Begriff: *A. Hassner*, *J. org. Chemistry* **33**, 2684 (1968).

<sup>24)</sup> *H. Staudinger* und *R. Endle*, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 263, 271 (1913).

<sup>25)</sup> *H. Staudinger* und *N. Kon*, *Liebigs Ann. Chem.* **384**, 38, 51 (1911).

<sup>26)</sup> *G. A. Berchtold*, *G. R. Harvey* und *G. E. Wilson*, *J. org. Chemistry* **30**, 2642 (1965).

<sup>27)</sup> *J. C. Martin*, *K. R. Barton*, *P. G. Gott* und *R. H. Meen*, *J. org. Chemistry* **31**, 943 (1966).

<sup>28)</sup> *A. Gandini*, *P. Schenone* und *G. Bignardi*, *Mh. Chem.* **98**, 1518 (1967).

<sup>29)</sup> *G. Opitz* und *F. Zimmermann*, *Chem. Ber.* **97**, 1266 (1964).

<sup>30)</sup> *R. H. Hasek*, *P. G. Gott* und *J. C. Martin*, *J. org. Chemistry* **29**, 2513 (1964).

<sup>31)</sup> *R. Scarpati*, *D. Sica* und *C. Santacroce*, *Tetrahedron [London]* **20**, 2735 (1964).

<sup>32)</sup> *P. Otto*, *L. A. Feiler* und *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **80**, 759 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 737 (1968).

<sup>33)</sup> *P. D. Bartlett* und *K. Schueller*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6071 (1968), und frühere Publikationen.

butanon- oder den Cyclohexanon-Ring zu schließen vermag. Man gewinnt den Eindruck, daß eine spezifische 2+2-Mehrzentrenaddition allen anderen Reaktionswegen den Rang ablauft.

Warum kommt die *Diels-Alder*-Reaktion nicht zum Zug? Die Addition des Äthylens an Cyclopentadien zum Norbornen erfordert 190–200°<sup>34)</sup>. Die Konjugation mit elektronenanziehenden Gruppen steigert die dienophile Eigenschaft des Äthylens erheblich. Die mangelnde Konjugationsbeziehung der CC- und CO-Doppelbindung des Ketens läßt für seine CC-Doppelbindung keine sonderlich hohe Dienophil-Aktivität erwarten. Diphenylketen addiert sich schon bei 0° glatt an Cyclopentadien; das hier zum Vergleich heranzuziehende 1.1-Diphenyl-äthylen dürfte aus sterischen Gründen gar nicht bzw. langsamer als Äthylen in eine *Diels-Alder*-Addition mit Cyclopentadien eintreten. Die spezifische Cyclobutanon-Bildung der Ketene ist also *um Größenordnungen rascher* als die denkbare *Diels-Alder*-Konkurrenz.

In der vorstehenden Mitteilung<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß die formalen 2+2-Cycloadditionen der Ketene an Alkene als thermische Mehrzentrenprozesse orbital-symmetrie-erlaubt sind. Der dort skizzierte Mechanismus, bei dem zwei  $\pi_2$ -Systeme der Keten-Molekel einbezogen werden, läßt noch nicht erkennen, warum nicht auch 6gliedrige Ringe mit 1.3-Dienen geschlossen werden können. Eine Rotation um CC- und CO-Achse in *entgegengesetzter* Richtung — das bedeutet, die Orbitale des terminalen Kohlenstoffs und des Sauerstoffs behalten ihre relative Lage — sollte eine analoge „diagonale“ 1.3-Addition symmetrie-erlaubt machen. Eine von *Binsch*<sup>35)</sup> ausgeführte Störungsrechnung nach *Fukui*<sup>36)</sup> ließ nun erkennen, daß die Stabilisierungsenergie des Übergangszustandes der 1.2-Addition beträchtlich größer ist als für die 1.4-Addition. Der Vorzug der Cyclobutanon-Bildung aus 1.3-Dienen geht danach auf günstigere Orbitalenergie, nicht aber auf ein Symmetrieverbot der Cyclohexanon-Bildung zurück.

Die jüngst von *Woodward* und *Hoffmann*<sup>37)</sup> vorgeschlagene Version sieht die *antarafaciale* Verwendung der  $\pi$ -Orbitale der Keten-CC-Bindung für die erlaubte 2+2-Cycloaddition an die ketenophile Doppelbindung (*suprafacial*) vor. Die Polarisation der CO-Doppelbindung macht die CC-Doppelbindung des Ketens zu einer vinylkation-ähnlichen Struktur. Eine bindende Wechselwirkung des C-Orbitals der CO- $\pi$ -Bindung des Ketens mit den  $\pi$ -Orbitalen elektronenreicher Ketenophile soll den Übergangszustand energetisch ermöglichen<sup>37)</sup>. Eine analoge Dien-Addition gemäß  $\pi 2_a + \pi 4_s$  ist symmetrie-verboden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung bestens gedankt. Herrn Prof. *R. B. Woodward*, Harvard University, dankt der eine von uns (R. H.) für aufschlußreiche Diskussionen. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* ausgeführt, die Spektren von Herrn *H. Huber* aufgenommen.

<sup>34)</sup> *J. Meinwald* und *N. J. Hudak*, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. IV, 738 (1963).

<sup>35)</sup> Wir danken Herrn Prof. *G. Binsch*, Univ. of Notre Dame, USA, für eine Privatmitteilung.

<sup>36)</sup> *K. Fukui*, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 498 (1966).

<sup>37)</sup> *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81** (1969), im Druck; *Angew. Chem. internat. Edit.*, im Druck.

## Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A-60 in Deuteriochloroform aufgenommen. AB-Spektren wurden als solche berechnet, im übrigen wurde die Auswertung nach erster Ordnung vorgenommen; einige der Spektraldaten sind daher „scheinbare“  $\tau$ - und  $J$ -Werte. IR-Spektren: Leitz-Infrarot-Spektrophotometer, Modell III. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

### Cyclopentadien

7,7-Diphenyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(6) (**2**): 1.80 g (9.3 mMol) Diphenylketen (**1**)<sup>38)</sup> wurden in einem 25-ccm-Schlenk-Gefäß unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff mit 3.70 g (56 mMol) frisch dest. Cyclopentadien versetzt. Nach 30 Min. bei Raumtemp. war die Lösung farblos; wenig später setzte Kristallisation ein. Nach Abdampfen des Dien-Überschusses löste man aus Äthanol um und erhielt in 3 Fraktionen 2.27 g (94%) farblose, bei 89–90° schmelzende Nadeln. Das Analysenpräparat zeigte Schmp. 90.5–91° (Lit.: 89 bis 90°<sup>4)</sup>, 88–89°<sup>5)</sup>, 87.5–89°<sup>14)</sup>).

IR (KBr): C=O 1762; Benzolschwingungen fallender Intensität 1492, 1599, 1579; cis-olefinische CH-Wagging 685, arom. CH-Wagging 696, 703, 740, 746/cm.

NMR (versuchsweise Zuordnung): 2 Vinyl-H m um  $\tau$  4.28 und 4.40 mit vermutlich  $J_{2,3} = 5.8$  Hz; 1-H t d 6.08 mit  $J_{1,2} = J_{1,5} = 7.5$  und  $J_{1,3} = 2.3$  Hz; 5-H m 5.5–5.8; 4-H<sub>2</sub> m 6.95–7.7; 10 arom. H m 2.4–2.95.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O (260.3) Ber. C 87.66 H 6.19 Gef. C 87.95 H 6.20

Bei –60° ist die Addition recht langsam. 23.2 mMol **1** setzten sich mit 6.0 ccm Cyclopentadien in 30 ccm Petroläther in 5 Tagen nur zu 5% **2** um; 85% **1** wurden nach Behandlung mit wäbr. Aceton als Diphenyllessigsäure zurückgewonnen.

### cis- und trans-Piperylen

3-[cis-Propenyl]-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**4**): 1.57 g (8.1 mMol) **1** reagierten mit 2.10 g (30.8 mMol) cis-Piperylen unter Stickstoff bei 20°; nach 4 Tagen war die 1-Bande bei 2100/cm verschwunden und die Lösung nur noch blaßgelb. Nach Entfernen des überschüss. Ketenophils i. Vak. 2.10 g (99%) farblose, glänzende Tafeln mit Schmp. 107.5–109°. Aus Äther/Petroläther umgelöst, 2.06 g mit Schmp. 108.5–109.5°.

IR (KBr): C=O 1768; Benzolbanden fallender Stärke 1496, 1596, 1578; arom. CH-Wagging 696, 703, 746, 753/cm.

NMR: Vinylprotonen als AB-Spektrum mit weiterer Aufspaltung ausgewertet;  $\beta$ -H dq  $\tau$  4.45 mit  $J_{\alpha,\beta} = 10.6$  und  $J_{\beta,CH_3} = 6.7$  Hz;  $\alpha$ -H ddq 4.88 mit  $J_{\alpha,3} = 9.5$  und  $J_{\alpha,CH_3} = 1.4$  Hz; 3-H q 5.83 mit  $J_{3,4} = J_{3,4'} = J_{\alpha,3} = 9.5$  Hz; 4-H<sub>2</sub> AB-Teil eines ABM-Spektrums, also zwei dd bei 6.71 und 7.01 mit  $J_{4,4'} = \pm 17.5$  Hz; CH<sub>3</sub> dd 8.14 mit  $J_{\beta} = 6.7$  und  $J_{\alpha} = 1.4$  Hz; 10 arom. H m 2.4–2.9.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.03 H 6.98

3-[cis-Propenyl]-4,4-diphenyl-buttersäure (**5**): 495 mg (1.9 mMol) **4** wurden mit 10 ccm 5proz. methanol. Kalilauge 6 Stdn. gekocht, mit Wasser versetzt, vom Methanol befreit und mit 2n HCl angesäuert. Aufarbeiten mit Äther gab 395 mg (75%) **5**, nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther Schmp. 134°.

IR (KBr): C=O 1704/cm.

<sup>38)</sup> R. Huisgen und L. A. Feiler, Chem. Ber. **102**, 3391 (1969).



NMR:  $\text{CH}_3$  d  $\tau$  8.46 mit  $J = 5.5$  Hz, 3-H und 4-H nicht aufgelöstes Signal bei 6.0–6.4; OH s –1.42.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (280.4) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 81.03 H 7.29

*Methylester 6*: Schmp. 78–79° (Äther/Petroläther).

NMR:  $\text{CH}_3$  d  $\tau$  8.39 mit  $J = 5.2$  Hz,  $\text{OCH}_3$  s 6.33; Signale von 3-H und 4-H ineinander geschachtelt bei 5.9–6.3.

*3-[trans-Propenyl]-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (7)*: Das Produkt der 4täg. Umsetzung von 1.99 g (10.2 mMol) **1** mit 2.00 g (29 mMol) *trans*-Piperylen kristallisierte nach Abziehen überschüss. Diens aus 2 ccm Äther und 8 ccm Petroläther bei  $-4^\circ$ : 2.59 g (96%) mit Schmp. 111.5–112.5°. Aus dem gleichen Mittel umgelöst, 2.54 g mit Schmp. 113–114°.

IR (KBr): C=O 1761, *trans*-olefin. CH-Wagging 965; arom. CH-Wagging 696, 727, 751, 765/cm.

NMR: Vinyl-H als AB mit zusätzlichem Splitting ausgewertet;  $\alpha$ -H ddq  $\tau$  4.85 mit  $J_{\alpha,\beta} = 15.2$ ,  $J_{\alpha,3} = 8.5$  und  $J_{\alpha,\text{CH}_3} = 1$  Hz,  $\beta$ -H dq 4.33 mit  $J_{\beta,\text{CH}_3} = 6.1$  Hz; 3-H q 6.21 (Signale verbreitert) mit  $J_{3,4} \approx J_{3,4'} \approx J_{3,\alpha} \approx 8.5$  Hz; 4- und 4'-H (AB-Auswertung) dd 6.84 und 7.03 mit  $J_{4,4'} = \pm 17.2$  Hz,  $J_{3,4} = 8.2$  und  $J_{3,4'} = 9.2$  Hz;  $\text{CH}_3$  d (durch  $J_{\alpha,\text{CH}_3}$  verbreitert) 8.41 mit  $J_{\beta,\text{CH}_3} = 6.1$  Hz.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$  (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.15 H 6.91

*3-[trans-Propenyl]-4,4-diphenyl-buttersäure (8)*: Aus 960 mg **7** erhielt man mit 5proz. methanol. Kalilauge wie oben 970 mg (95%) **8** mit Schmp. 124–125°.

IR (KBr): C=O 1699, *trans*-olefin. CH-Wagging 960, arom. CH-Wagging 702, 749, 761/cm.

NMR:  $\text{CH}_3$  d  $\tau$  8.54 mit  $J = 4.7$  Hz; 4-H d  $\sim 6.25$  mit  $J_{3,4} = 10.7$  Hz; 3-H m 6.3–6.8.

*Methylester 9*: Aus **8** mit äther. Diazomethan; nach Hochvak.-Dest. aus 145°-Bad Schmp. 79–79.5°.

IR (KBr): C=O 1729, C–O 1152, *trans*-olefin. CH-Wagging 964/cm.

NMR: 4-H d  $\tau \sim 6.20$  mit  $J_{3,4} = 10.5$  Hz,  $\text{OCH}_3$  s 6.54, C– $\text{CH}_3$  d 8.54 mit  $J = 4.8$  Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.59 H 7.58

## Isopren

*3-Methyl-3-vinyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (10) und 3-Isopropenyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (11)*: 2.24 g (11.5 mMol) **1** vereinigte man mit 30 ccm frisch dest. Isopren unter Stickstoff. Nach 12 Tagen bei Raumtemp. war die 2100/cm-Bande von **1** nur noch schwach; nach 16 Tagen entfernte man überschüss. Ketenophil i. Vak., nahm in Aceton/Wasser auf, rotierte ab, schüttelte mit Äther/Natriumcarbonatlösung, wusch und gewann aus der äther. Phase ein blaßgelbes Öl, das bei  $-70^\circ$  kristallisierte. Zweimaliges Umlösen aus Äther/Petroläther gab 2.79 g (92%) Addukt-Gemisch mit Schmelzbereich 50–60°. Im NMR-Spektrum zeigten die Flächenverhältnisse der Methyl-Singulets bei  $\tau$  8.74 und 8.54 **10** und **11** im 2.5:1-Verhältnis an.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$  (262.3) Ber. C 86.98 H 6.91 Gef. C 87.20 H 6.99

Die Trennung wurde an Dünnschichtplatten mit 1.8 mm Kieselgel (PF<sub>254+366</sub>, Merck) mit Benzol/Cyclohexan (1:1) als Laufmittel erzielt. Nach 2mal Entwickeln eluierte man rasch mit Äther; die daraus erhaltenen Öle kristallisierten im Kühlschrank. **10** wurde aus der rascher wandernden Zone gewonnen und schmolz bei 63–65°. Schmp. von **11** 62–63°

IR (KBr) von **10**: C=O 1769, *gem.*-vinylische CH-Wagging 912; arom. CH-Wagging 694, 706, 746, 766/cm.

NMR von **10**: Vinyl- $\alpha$ -H dd  $\tau$  3.93 mit  $J_{\alpha,\beta(cis)} = 9.6$  und  $J_{\alpha,\beta(trans)} = 17.4$  Hz; 2 Vinyl- $\beta$ -H m 4.7–5.1; 4-H<sub>2</sub> AB 6.84 und 7.21 mit  $J_{4,4'} = \pm 16.3$  Hz, CH<sub>3</sub> s 8.74; 10 arom. H m (stark aufgespalten) 2.4–3.0.

IR (KBr) von **11**: C=O 1763, *gem.*-vinylische CH-Wagging 896; arom. CH-Wagging 694, 704, 749, 768/cm.

NMR von **11**: 2 Vinyl- $\beta$ -H s (verbreitert)  $\tau$  5.04, 3-H dd 6.02 mit  $J_{3,4} \approx 7.5$  und  $J_{3,4'} \approx 9.5$  Hz, 4-H<sub>2</sub> AB-Teil eines ABM-Spektrums  $\sim 6.76$  (linke Äste der d fallen zusammen), CH<sub>3</sub> s (verbreitert) 8.54.

*3-Methyl-3-vinyl-4,4-diphenyl-buttersäure (12)*: Alkal. Hydrolyse von **10** wie oben gab große farblose Prismen mit Schmp. 185–187°.

IR (KBr): C=O 1707, Vinyl-CH<sub>2</sub>-Wagging 906/cm.

NMR: OH s (breit)  $\tau$  -0.67, Vinyl- $\alpha$ -H dd 3.82 mit  $J_{cis} = 10.6$  und  $J_{trans} = 17.3$  Hz, 2 Vinyl- $\beta$ -H 3 Linien, weitere Aufspaltg. angedeutet; 4-H s 5.80, 2-H<sub>2</sub> s 7.56, CH<sub>3</sub> s 8.76.

*3-Isopropenyl-4,4-diphenyl-buttersäure (13)*: Ringöffnung von **11** mit 5proz. *methanol*. *Kalilauge* gab 96% farblose, bei 186–187° schmelzende Prismen.

IR (KBr): C=O 1701, *gem.*-vinylische CH-Wagging 904, arom. CH-Wagging 693, 703, 746, 753/cm.

*Methylester 14*: Aus **13** mit äther. *Diazomethan* zu 95%; Sdp.<sub>0,001</sub> 125–130° (Bad); Schmp. 74–74.5°.

IR (KBr): C=O 1728, vinyl. CH-Wagging 887/cm.

NMR: 2 Vinyl-H, eines s (verbreitert)  $\tau$  5.07, das zweite q 5.16 mit  $J \approx 1.5$  Hz; 4-H d  $\sim 6.1$  mit  $J_{3,4} = 12$  Hz, OCH<sub>3</sub> s 6.40, 2-H<sub>2</sub> AA'-Teil eines AA'M-Spektrums 7.59, linke Äste des dd fallen zusammen; C-CH<sub>3</sub> s 8.41.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.34 H 7.56

### 2.3-Dimethyl-butadien

*3-Methyl-3-isopropenyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (15)*: 4.20 g (21.6 mMol) **1** und 20 ccm frisch dest. *Dien* (mit etwas *m*-Dinitro-benzol stabilisiert) bewahrte man 14 Wochen im Dunkeln bei Raumtemp. auf. Nach Abrotieren des überschüss. Ketenophils gewann man aus Äther/Petroläther 5.13 g (86%) mit Schmp. 117–118° (Lit.<sup>15</sup>): 118–119°.

IR (KBr): C=O 1765, *gem.*-vinylische CH-Wagging 903; arom. CH-Wagging 694, 707, 745, 764/cm.

NMR: 2 Vinyl-H s mit angedeuteter Aufspaltung  $\tau$  5.00, 4-H<sub>2</sub> AB 6.39 (dieses d etwas verbreitert) und 7.19 mit  $J_{4,4'} = \pm 17.2$  Hz, =C-CH<sub>3</sub> s (t-Aufspaltung mit < 1 Hz angedeutet) 8.30, 3-CH<sub>3</sub> s 8.70; 10 arom. H m (stark aufgespalten) 2.4–3.0.

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O (276.3) Ber. C 86.92 H 7.29 Gef. C 87.16 H 7.35

*3-Methyl-3-isopropenyl-4,4-diphenyl-buttersäure (16)*: Alkal. Ringöffnung von **15** gab die *Carbonsäure 16* zu 86%; Schmp. 127° (Äther).

IR (KBr): C=O 1694, *gem.*-vinylische CH-Wagging 906, arom. CH-Wagging 693, 705, 725, 745, 767, 780/cm.

NMR: 2 Vinyl-H 2 s (verbreitert)  $\tau$  5.09 und 5.17, 4-H s 5.83, 2-H<sub>2</sub> AB 7.27 und 7.70 mit  $J_{gem} = \pm 14.2$ ; =C-CH<sub>3</sub> s 8.18, 3-CH<sub>3</sub> s 8.50.

*Methylester 17*: Aus **16** mit *Diazomethan*, Schmp. 59–60° (Methanol).

IR (KBr): C=O 1728/cm.

NMR: 4-H s  $\tau$  5.82, 2-H<sub>2</sub> AB 7.19 und 7.69 mit  $J_{gem} = \pm 14.0$ ; OCH<sub>3</sub> s 6.42, vinyl. CH<sub>3</sub> s 8.22, 3-CH<sub>3</sub> s 8.49.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (308.4) Ber. C 81.78 H 7.84 Gef. C 82.05 H 7.72

### 1-Cyan-butadien

3-[*cis*- $\beta$ -Cyan-vinyl]-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**18**): 3.92 g (20.2 mMol) **1** und 4.67 g (59 mMol) *cis*-1-Cyan-butadien (Knapsack-Griesheim AG, enthält 2–3% *trans*-Isomeres) reagierten 4 Wochen bei Raumtemp. im Dunkeln. Die übliche Aufarbeitung brachte 4.92 g (89%) mit Schmp. 124–127°; aus Äther/Petroläther umkristallisiert, Schmp. 127–128°. IR S. 3478.

NMR: Vinyl- $\alpha$ -H t  $\tau$  3.93 mit  $J_{\alpha,\beta(cis)} = J_{\alpha,3} = 10.8$  Hz, Vinyl- $\beta$ -H d 4.67; 3-H ddd (nicht voll aufgelöst) mit  $J_{3,4} = 7.5$  und  $J_{3,4'} = 8.5$  Hz; 4-H<sub>2</sub> AB-Teil von ABM dd 6.51 mit  $J_{3,4'} = 8.5$  und  $J_{gem} = \pm 17.7$  sowie dd 6.94 mit  $J_{3,4} = 7.5$  Hz.

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO (273.3) Ber. C 83.49 H 5.53 N 5.13 Gef. C 83.69 H 5.77 N 5.07

### Kinetische Befunde

Die Ausführung der Messungen wurde früher<sup>16)</sup> beschrieben. In Tab. 2 bedeuten  $C_0$  und  $A_0$  die korrigierten (vgl. l. c.<sup>16)</sup>) Anfangskonzentrationen des Diphenylketens und des Keteno-phils.  $k_L$  ist die Geschwindigkeitskonstante des 1-Blindverbrauchs im Solvens.

Tab. 2. Additionskonstanten des Diphenylketens an 1,3-Diene in Benzonnitril. Die  $10^4k_2$ -Werte finden sich in Tab. 1

Ketenophil	$C_0$	$A_0$	Messung	$10^5k_{1\psi}$	$10^5k_L$
	(mMol/l)		bis % Umsatz	(sec <sup>-1</sup> )	(sec)
Cyclopentadien <sup>16)</sup>	4.2	741.6	92	277	0.52
	5.3	700.2	98	260	0.52
Cyclohexadien	5.6	1115	87	5.90	0.03
	5.6	1710	85	9.01	0.03
<i>trans</i> -Piperylen	6.75	1065	83	2.75	0.90
	5.95	1434	87	2.55	0.03
<i>cis</i> -Piperylen	6.25	2086	83	1.97	0.03
	5.90	2753	86	2.56	0.03
Isopren	3.50	2758	82	1.32	0.03
	3.61	2391	85	1.23	0.03

[163/69]